N° d'ordre :75

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

DE BESANCON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3° CYCLE

(spécialité : CHIMIE STRUCTURALE)

par

Claude GENTY

# DETECTION THERMO-OPTIQUE DES VARIATIONS D'INTENSITE D'UN JET MOLECULAIRE

---

Soutenue le 11-10-1968 Devant la Commission d'Examen

MM. P. MESNAGE Président

J. BERNARD )
J. UEBERSFELD ) Examinateurs
J. G. THEOBALD )

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547627_0024

N° d'ordre :75

UNIV. LEIDEN BIBL.

T H E S E

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

DE BESANCON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3° CYCLE

(spécialité : CHIMIE STRUCTURALE)

par

Claude G E N T Y

# DETECTION THERMO-OPTIQUE DES VARIATIONS D'INTENSITE D'UN JET MOLECULAIRE

---

Soutenue le

Devant la Commission d'Examen

MM. P. MESNAGE Président

J. BERNARD )
J. UEBERSFELD ) Examinateurs
J. G. THEOBALD )

UNIVERSITE DE BESANCON
FACULTE DES SCIENCES

DOYEN HONORAIRE : M. GLANGEAUD
PROFESSEURS HONORAIRES : MM. BAILLAUD, DUFFIEUX, THIRY, TRILLAT, UEBERSFELD, VINCENSINI
MAITRE DE CONFERENCES HONORAIRES : M. GRANIER

| | | | |
|---|---|---|---|
| DOYEN ..... | M. | JACQUEMAIN | Chimie Appliquée |
| ASSESSEUR .... | M. | THIEBAUT | Géologie Minéralogie |
| PROFESSEURS .. | MM. | TRONCHET | Botanique |
| | | CHATELET | Mathématiques |
| | | PERROT | Chimie Générale |
| | | PLUVINAGE | Physique Théorique |
| | | DREYFUS | Géologie Minéralogie |
| | | MESNAGE | Chronométrie |
| | | THEOBALD N. | Paléontologie et Géologie Stratigraphique |
| | | QUANTIN | Botanique |
| | | NAHON | Mécanique Générale |
| | | CHALEAT | Mécanique Appliquée |
| | | THEOBALD J.G. | Spectroscopie Hertzienne |
| | | RIPPLINGER | Physiologie animale |
| | | BERNARD | Chimie Physique |
| | | RIGAL | Mathématiques |
| | | VIENOT | Physique Générale |
| | | GOMOT | Zoologie |
| | | ARBEY | Astronomie |
| | | GALATRY | Physique |
| PROFESSEUR ASSOCIE | M. | DEFIX | Mécanique Appliquée |
| PROFESSEURS SANS CHAIRE | MM. | POTIER | Physique des solides |
| | | DEVIN | Chimie Générale |
| | Mle | LEGRAND | Botanique |
| | MM. | REAL | Biologie animale |
| | | VALLEE | Mathématiques Appliquées |
| | | GOUARNE | Mathématiques |
| | | PARIZET | Mathématiques |
| | | CERUTTI | Chimie Appliquée |
| | | BONNEAU | Astronomie |
| MAITRES DE CONFERENCES | MM. | HARTMANN | Physique |
| | | ROBERT | Mathématiques |
| CHARGES D'ENSEIGNEMENT | MM. | REMOND | Chronométrie |
| | | MASSONIE | Mécanique Théorique |
| | | HELLEGOUARCH | Mathématiques |
| | | BANTEGNIE | Mathématiques |
| | | MERIGOUX | Physique |
| | | MIELLOU | Mathématiques |
| | | OLIVIER | Physique |

CONSEILLER ADMINISTRATIF UNIVERSITAIRE : M. LAMBERT

TABLE DES MATIERES

---


pages

INTRODUCTION

CHAPITRE I - Molécules possédant des doublets 3

I.A - Le doublet d'inversion 3

I.B - Le dédoublement $\ell$ 5

I.C - Le dédoublement $\Lambda$ 8

I.D - Effet Starck et tri des molécules I2

CHAPITRE II - La détection du jet I5

- II.A - Réflexions sur le choix d'un détecteur I5

- II.B - Le détecteur Pirani I6

II.B.1 - Principe I6

II.B.2 - Détecteur Stern-Pirani I7

II.B.3 - Système Pirani-Optique I8

II.B.4 - Technique de la mesure de dR ou dR' 22

II.B.5 - Comparaison de la sensibilité théorique des jauges Pirani et Pirani-Optique 23

II.B.6 - Résultats expérimentaux 26

- II.C - L'emploi de la jauge à ionisation en détecteur de jet 32

II.C.I - Principe 32

II.C.2 - Emploi en détecteur de jet 32

II.C.3 - Résultats expérimentaux 33

CHAPITRE III - La jauge thermo-optique 34

- III.A - Emission thermo-électronique et pression 34

III.A.I - Loi de Dushmann 34

III.A.2 - Etude du rôle de la pression sur A et $V_0$ 34

III.A.3 - Interprétation du phénomène 35

- III B - Utilisation des résultats pour la mesure de pression 36

III.B.1 - Choix de la grandeur servant à la mesure 36

III.B.2 - Traduction en variation de courant de la variation de température 37

- III.C. - Réalisations expérimentales 39

III.C.1 - Système à T = Cte 39

III.C.2 - Système à $i_e$ = Cte : jauge thermo-optique 40

III.C.3 - Remarques sur le coefficient K 41

III.C.4 - Retour sur l'étude expérimentale de la courbe de réponse à $i_e$ = Cte 41

- III.D. - Détection d'un jet de $NH_3$ par le détecteur thermo-optique 42

- III.E. - Quelques remarques sur le détecteur thermo-optique et son fonctionnement 43

CONCLUSION 45

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne sous la direction du Professeur J.G. THEOBALD. Ses conseils et son aide m'ont été infiniment précieux, ainsi que son dynamisme auxquels la réalisation et l'achèvement de ce travail doivent beaucoup, et ce m'est un devoir agréable que de l'en remercier.

Que M. le Professeur UEBERSFELD, Sous-Directeur du Laboratoire de l'Horloge Atomique (section de BESANCON) trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir dirigé mes premiers travaux, pour l'intêrêt constant qu'il a porté à ce travail, et pour l'aide que nous a apporté son Laboratoire.

Je remercie M. le Professeur MESNAGE de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le Jury.

Je remercie également M. le Professeur BERNARD d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je ne saurais oublier ici M. DECAILLOT qui, l'an dernier, a guidé mes premiers pas dans le domaine alors nouveau pour moi de la recherche.

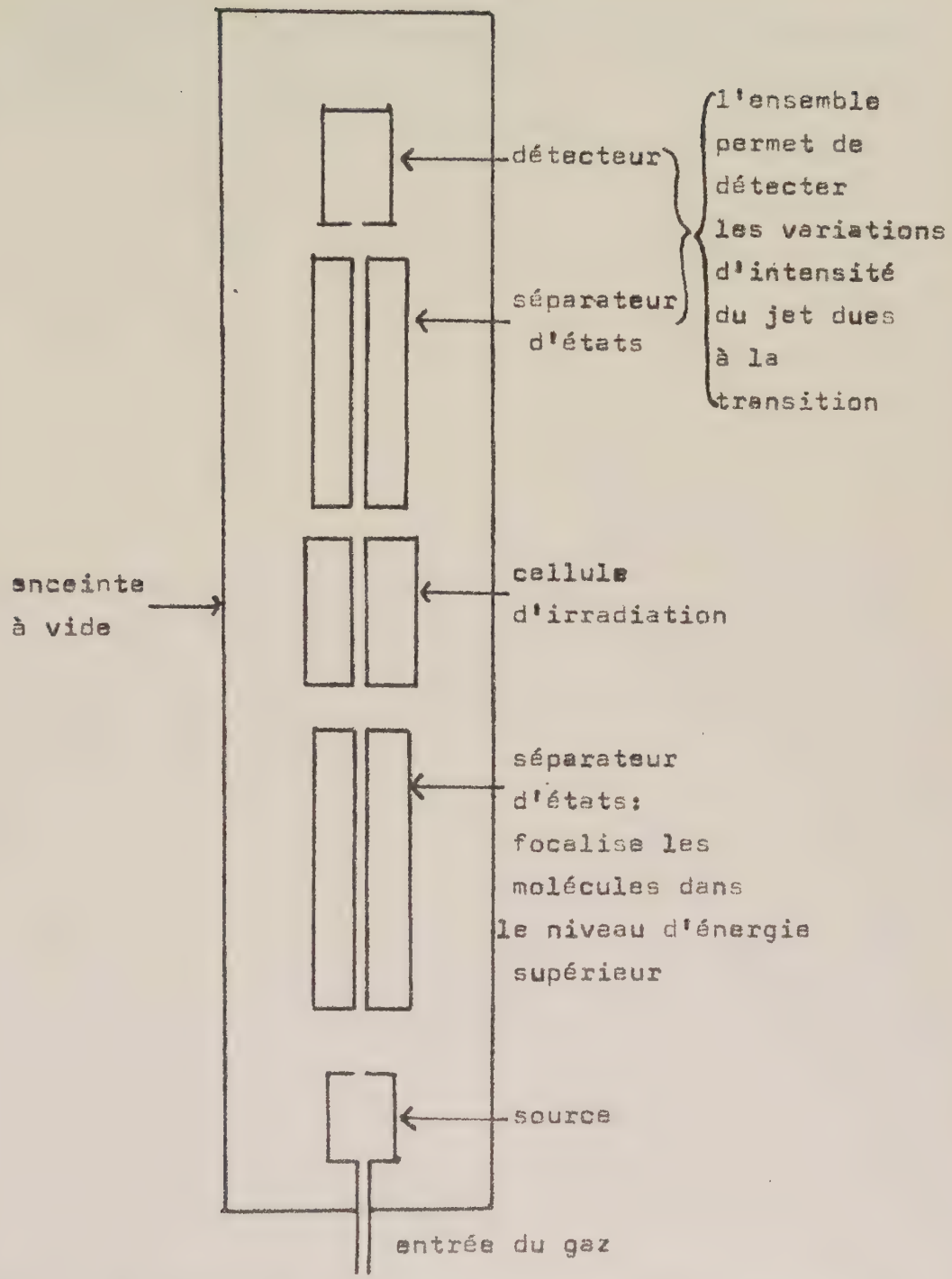
Je remercie enfin tous mes camarades du Laboratoire en particulier M. CHARDON pour sa collaboration à certaines expériences, MM. BELOT, BOUDET et RICHARD pour le délicat travail de mécanique qu'ils ont réalisé, M. GIRE pour sa compétence dans le domaine de l'électronique, et enfin Mme TRIPARD qui a assumé la lourde tâche de la dactylographie.

Au cours des années, tant au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de la Faculté des Sciences qu'au Laboratoire de l'Horloge Atomique, une tradition de spectroscopie hertzienne s'est instaurée à BESANCON.

La technique de la détection des transitions entre niveaux d'énergie est parvenue à un haut degré de perfectionnement; néanmoins, chaque type de spectromètre présente le désavantage de n'être utilisable que dans une gamme assez étroite de fréquence, du fait que tout appareillage électronique ne possède des caractéristiques constantes que dans une certaine bande de fréquences.

Nous nous sommes proposé de reconsidérer ce problème dans le domaine de la spectroscopie des gaz, en étudiant la mise au point d'un spectromètre à jet moléculaire, la détection de la transition s'opérant sur le jet lui même, ce qui permet de travailler dans un très grand intervalle de fréquence. Dans cet intervalle, la seule modification à apporter à l'appareillage porte sur la cellule d'irradiation qui doit être adaptée à chaque fréquence. L'idée d'un tel type de spectromètre est déjà ancienne (1 et 2), mais l'on s'est principalement heurté aux difficultés que constituait précisément la détection du jet. Les progrès de la technique et des récentes recherches sur les interactions gaz-surface solide nous ont permis d'envisager cette question sous un jour quelque peu nouveau. C'est à ce problème de la détection des jets moléculaires que nous consacrerons ce travail.

Le principe d'un tel spectromètre (fig.1) repose sur la possibilité de trier les molécules en fonction de leur état quantique en les soumettant à un champ électrique inhomogène, à la seule condition que ces molécules présentent un effet Stark. Cette condition restreint donc l'emploi de ce spectromètre aux molécules possédant un moment dipolaire électrique (permanent ou induit). Nous nous intéresserons uniquement aux molécules dont les niveaux d'énergie sont groupés par paires et en particulier aux doublets d'inversion, du type $\ell$ et du type $\Lambda$, dont nous ferons, dans la première partie, une étude sommaire destinée à montrer comment l'effet Stark réalise le tri des molécules.




ig. 1 Schéma de principe d'un spectromètre à jet moléculaire.

Le choix du domaine physique d'étude étant fait, le problème se pose maintenant de choisir un moyen de détection du jet. Le travail de l'exposé est relatif à ce problème et fait l'objet des deuxième et troisième parties.

# CHAPITRE I

## MOLECULES POSSEDANT DES DOUBLETS

Un doublet, ou paire de niveaux, est l'ensemble de deux niveaux entre lesquels la différence d'énergie est petite vis à vis de celle qui les sépare d'un quelconque autre niveau.

On rappelle ici les propriétés de trois groupes importants de molécules possédant des doublets d'inversion, des doublets du type $\ell$ et des doublets du type $\Lambda$. On termine par une description de l'effet Stark sur ces doublets.

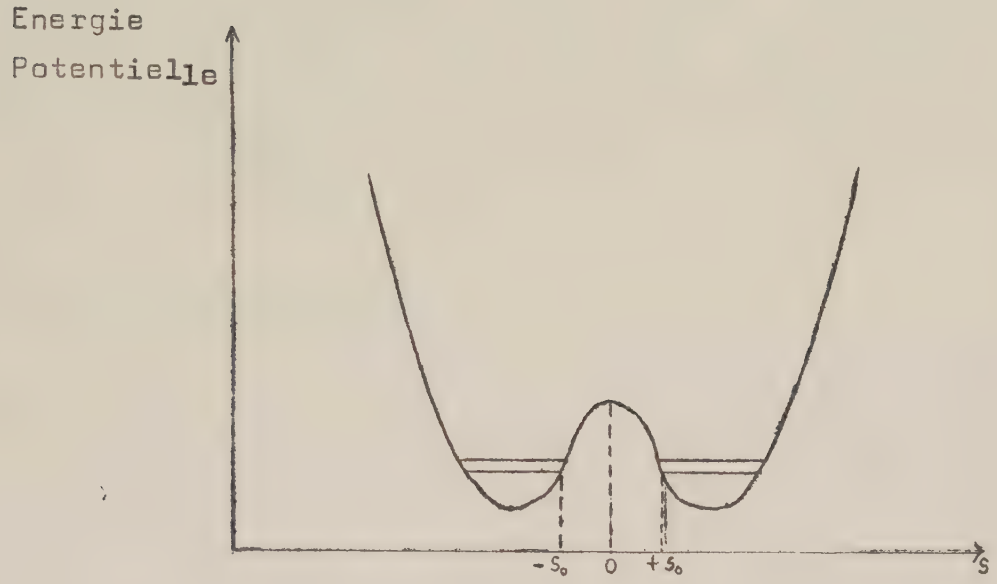
### I.A - Le doublet d'inversion :

La molécule d'ammoniac $NH_3$ en fournit un exemple typique. Vu l'étude très complète qui en a été faite (3) et qui possède un caractère général, nous nous contenterons de rappeler très succinctement le processus donnant lieu à l'inversion.

Si dans une molécule non plane on inverse les coordonnées des différents atomes par rapport au centre de masse, on obtient une configuration formellement identique à la configuration initiale, et qui correspond aussi par conséquent à une structure d'équilibre. Une telle molécule possède donc deux minima égaux d'énergie potentielle pour ces deux structures stables. Ces deux minima sont séparés par une barrière de potentiel et si celle-ci est suffisamment haute, les 2 formes sont 2 isomères stables; mais si la barrière est assez basse, il y a passage d'une forme à l'autre. Ce passage est interdit classiquement pour des énergies de vibration inférieures à la valeur correspondant au sommet de la barrière de potentiel, mais possible quantiquement par effet tunnel. Dans ces conditions, les fonctions d'onde décrivant le système sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde attachées à chacune des deux formes. Une solution est symétrique par rapport à l'inversion, l'autre est antisymétrique, et les énergies correspondantes diffèrent d'une quantité

figure I.A

COURBE DE LA FONCTION POTENTIEL DE $NH_3$




$$\Delta W = \frac{h\nu_0}{\pi A^2}$$

$\nu_0$ = fréquence de vibration dans un des minimum de potentiel
et $A = \exp \frac{1}{\hbar} \int_0^{S_0} \left[2\mu(V(s) - W)\right]^{1/2} ds$

où $V(s)$ est la fonction potentiel de la molécule, s étant l'abscisse sur l'axe de symétrie : S = O au maximum de la barrière de potentiel, $S = S_0$ pour V = W et W = énergie totale de vibration.

Les distorsions centrifuges dûes à la rotation de la molécule modifient la fréquence d'inversion $\nu = \frac{W}{h}$ que l'on peut mettre sous la forme :

$$\nu' = \nu + \Delta\nu$$

$\Delta\nu$ étant une fonction des nombres quantiques attachée à la rotation . La raie d'inversion est donc en réalité une bande d'inversion constituée d'un grand nombre de raies dites de structure fine.

Toutes les molécules ayant même structure que l'ammoniac (toupies symétriques, c'est à dire molécules ayant deux

moments d'inertie principaux égaux, le 3° n'étant pas négligeable) possèdent des doublets d'inversion. En réalité le seul spectre d'inversion observé jusqu'à ce jour est celui de $NH_3$.

La fréquence d'inversion de $PH_3$ dans l'état fondamental avait été calculée et trouvée égale à 0,I4 MH. Mais MANDRET(4) utilisant des valeurs plus récentes et plus exactes des paramètres moléculaires a montré que cette fréquence était seulement de l'ordre de I9 C/s, ce qui restreint les possibilités d'observation avec les moyens actuels de la spectroscopie.

I.B - Le dédoublement $\ell$

Le dédoublement du type $\ell$, résultant d'une interaction entre la rotation et la vibration, est caractéristique des molécules possédant des modes de vibration dégénérés. Il est observable, notamment, dans les molécules polyatomiques linéaires et les toupies aymétriques. L'effet de la vibration, dans les deux cas, est de rendre la molécule légèrement asymétrique, si bien que le dédoublement $\ell$ possède une grande analogie de forme avec le dédoublement des niveaux qu'on observe quand on passe d'une toupie symétrique à une toupie légèrement asymétrique. On se bornera pour la clarté de l'exposé, à l'étude des molécules linéaires (3).

Une molécule diatomique pourvue d'un moment dipolaire électrique donne des transitions de rotation $\Delta J = \pm 1$ de fréquence

$$\nu = 2B_e(J+1) - 2\alpha_e(v+\tfrac{1}{2})(J+1) - 4D_e(J+1)^3$$

qu'on peut écrire

$$\nu = 2B_v(J+1) - 4D_e(J+1)^3 \qquad (1.1)$$

avec

$$B_v = B_e - \alpha_e(v+1/2)$$

L'indice e est relatif aux valeurs d'équilibre (valeurs théoriques qui ne tiennent pas compte de la vibration).

L'indice $v$ est relatif à l'état de vibration $v$ ( $v$ = nombre quantique de vibration), $B$ = constante de rotation, $\alpha_e$ = paramètre traduisant la modification de $B_e$ dûe à la vibration, $J$ = nombre quantique de rotation.

Le 2° terme de (1.I) représente la contribution du "stretching" (étirement) centrifuge. Quant au premier terme

il correspond à la fréquence de transition d'un rotateur rigide $2 B_e (J+1)$ modifié par la vibration d'une quantité $2 \alpha_e (v+\frac{1}{2})(J+1)$.

Le cas des molécules diatomiques se traite assez facilement car il n'existe qu'un seul mode de vibration.

Pour les molécules linéaires possédant plus de deux atomes, il s'introduit des complications dûes à l'existence de plusieurs modes de vibrations, dont certains sont dégénérés. La constante de rotation $B_v$ s'écrit alors :

$$B_v = B_e - \sum_i \alpha_i (v_i + d_i/2)$$

L'indice i est relatif au $i^{ème}$ mode de vibration.
$d_i$ = degré de dégénérescence du $i^{ème}$ mode de vibration.
Une vibration quelconque d'une molécule triatomique linéaire X Y Z, par exemple, peut être considérée comme la somme de 4 modes normaux de vibration (fig.I.B.1). Pour deux de ces modes, les atomes extérieurs se déplacent, au cours de la vibration, le long de l'axe moléculaire, soit dans le même sens, soit en sens inverse. Ce sont des modes de "stretching" qui ne sont pas dégénérés. Les deux autres modes correspondent à des vibrations perpendiculaires à l'axe moléculaire et susceptibles par conséquent de prendre place dans deux plans perpendiculaires. En l'absence de rotation, ces deux modes de vibration, dits de "bending" (fléchissement), ont exactement la même fréquence et sont dégénérés.

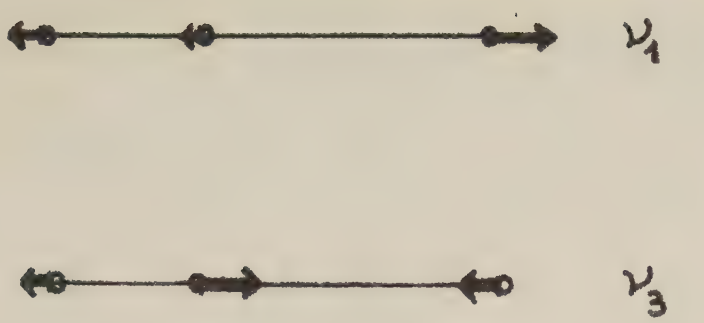
D'un point de vue classique, la composition de ces deux vibrations perpendiculaires donne pour chaque atome un mouvement résultant sur une trajectoire circulaire ou elliptique dans un plan perpendiculaire à l'axe de la molécule, avec un certain moment cinétique. La théorie quantique attache à ce mouvement un moment angulaire $\ell$ (en unités $\hbar$), le nombre quantique $\ell$ pouvant prendre les valeurs :

$$\ell = v, v-2, v-4, \ldots, -v$$

où $v$ est le nombre quantique attaché à la vibration dégénérée.

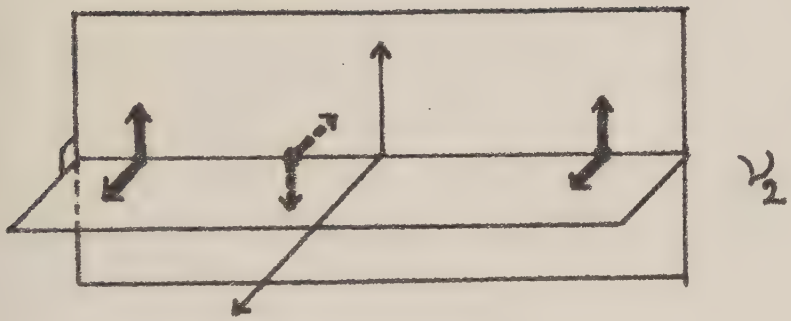
Par ailleurs, $J \gg \ell$ puisque $\ell$ contribue au moment angulaire total (Sauf pour $\ell = 0$, J n'est plus perpendiculaire à l'axe moléculaire).

L'énergie de rotation-vibration se met alors




Vibrations de "stretching"

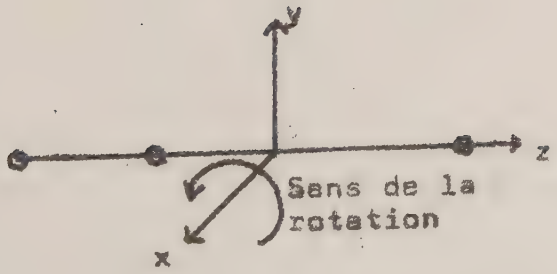
(modes non dégénérés)

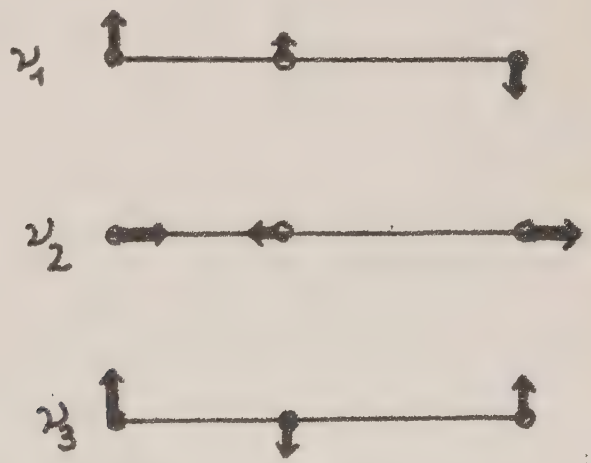



Vibrations de "bending"

(double dégénérescence)

Fig. I.B.1 Modes de vibration d'une molécule triatomique linéaire.




Les flèches représentent les forces de CORIOLIS.

Fig. I.B.2 Forces de CORIOLIS et "bending".

sous la forme :

$$W = h\nu_2(v+1) + hB_v[J(J+1) - \ell^2] - D_v[J(J+1) - \ell^2]^2$$

$\nu_2$ est la fréquence de la vibration dégénérée

$D_v$ est déduit de $D_e$ de la même façon que $B_v$ de $B_e$

La fréquence de rotation est donc :

$$\nu = 2B_v(J+1) - 4D_v(J+1)[(J+1)^2 - \ell^2]$$

Ces expressions ne montrent pas de dédoublement des niveaux mais simplement une dégénérescence en $\ell$ (cf. les toupies symétriques).

C'est qu'en fait le problème ainsi traité ne tient pas compte des forces de Coriolis qui entrent en jeu chaque fois que l'on étudie un système mécanique dans un repère tournant. Si $\omega$ est la vitesse angulaire du système de coordonnées et $v$ la vitesse linéaire instantanée du système matériel dans le repère tournant, la force de Coriolis a pour expression :

$$F = 2v \wedge \omega$$

L'effet de cette force sur la vibration de bending permet de lever la dégénérescence en $\ell$ de la façon suivante :

Soit une vibration de bending dans 2 plans perpendiculaires x z et y z, z étant pris le long de l'axe moléculaire. Comme on l'a vu, si la molécule n'est pas en rotation, les deux fréquences sont exactement égales. Mais si la molécule tourne autour de l'axe x, par exemple, les 2 modes de bending ne sont pas équivalents puisque le moment d'inertie n'est pas le même dans les 2 cas. Si la vibration de bending est perpendiculaire à J, il apparaît des forces de Coriolis induisant une vibration de stretching, et vice-versa (fig.I.B.2). Au contraire, si la vibration est parallèle à J, F est nulle et les autres modes ne sont pas excités. Il résulte de ces deux possibilités une séparation des niveaux d'énergie qui constitue le dédoublement du type $\ell$.

Une étude détaillée montre que le dédoublement est négligeable sauf pour $\ell = 1$. Dans ce cas et pour une molécule diatomique, NIELSEN donne pour fréquences de rotation (5) :

$$\nu = [2B_v \pm q_{v_2}(v_2+1)J](J+1) - 4D_v(J+1)[(J+1)^2 - \ell^2]$$

$v_2$ = nombre quantique pour la vibration de bending.

L'indice 2 provient du fait que pour une molécule triatomique, on a l'habitude d'appeler $\nu_1$, $\nu_2$ et $\nu_3$ les 3 vibrations, $\nu_1$ et $\nu_3$ étant les vibrations de stretching et $\nu_2$ la vibration de bending.

La séparation d'énergie entre les 2 composantes du doublet est donc ( $\Delta J = 0$ )

$$\Delta W = h\, q_{\ell/2} (v_2+1) J(J+1)$$

$q_\ell$ peut être assez grand pour que les transitions directes entre les 2 niveaux du doublet tombent dans le domaine des hyperfréquences. Pour HCN par exemple, $\nu$ = 9423,3 MH pour J = 6 dans le I° état de vibration de bending ($v_2 = 1$).

I.C - Le dédoublement $\Lambda$

Pour la grande majorité des molécules, l'état électronique le plus bas est l'état $^1\Sigma$ . C'est le seul état d'ailleurs pour lequel la perturbation dûe à l'interaction vibration-rotation est suffisante pour lever la dégénérescence en $\ell$ , comme l'ont montré HERZBERG (6) et NIELSEN (7). Par contre, l'étude des molécules possédant un moment angulaire électronique montre un autre type de double dégénérescence des niveaux d'énergie qui peut être levée par la considération des interactions de la rotation avec le mouvement électronique : c'est le dédoublement $\Lambda$. Le cas le plus simple est celui des molécules diatomiques (8). Il n'est pas inutile, auparavant, de rappeler le formalisme de la classification des états électroniques et un exemple de couplage entre le mouvement électronique et la rotation (cas de Hund).

Moment angulaire électronique et spin

Dans une molécule diatomique, le moment angulaire électronique L n'est plus une constante du mouvement, puisque celui-ci ne s'effectue plus dans un champ de forces centrales, mais que la symétrie est réduite à une symétrie axiale (l'axe de symétrie étant l'axe internucléaire) ce qui conduit L à précesser autour de cet axe. La valeur de L n'est plus alors bien définie, et c'est sa projection $M_L$ sur l'axe internucléaire qui est une constante du mouvement (dans la mesure où on néglige le spin

électronique). Si l'on inverse le sens du champ, l'énergie ne doit pas changer, mais $M_L$ se transforme en $- M_L$. Les états différant seulement par le signe de $M_L$ sont donc dégénérés. La grandeur quantique la mieux adaptée à la description des états électroniques est par conséquent $|M_L|$, que l'on convient généralement de noter $\Lambda$ :

$$\Lambda = |M_L|$$

$\Lambda$ est le nombre quantique attaché au vecteur moment angulaire $\Lambda$, d'amplitude $\Lambda\hbar$, les valeurs de $\Lambda$ découlant directement de la quantification de L, c'est à dire $\Lambda = 0, 1, 2, \ldots L$ (puisque $M_L = L, L-1, \ldots, - L$). Suivant que $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \ldots$, l'état moléculaire correspondant est noté $\Sigma$ , $\Pi$ , $\Delta$ , $\Phi$ ... L'état $\Sigma$ ($\Lambda = 0$) n'est pas dégénéré, tandis que les états $\Pi$ , $\Delta$ , $\Phi$ , sont doublement dégénérés.

Il faut à présent tenir compte des spins électroniques; Au moment électronique de spin **S** est attaché le nombre quantique S, entier ou demi-entier, suivant que le nombre d'électrons est pair ou impair. Dans l'état $\Sigma$ , le moment de spin n'est pas affecté par un champ électrique et il est fixe dans l'espace (en l'absence de rotation ou de champ magnétique externe). Mais si $\Lambda \neq 0$ (états $\Pi$, $\Delta$ , etc..) il résulte du mouvement orbital des électrons un champ magnétique interne le long de l'axe internucléaire, qui cause une précession de S autour de l'axe avec une composante $M_S\hbar$ sur cet axe. Pour les molécules, $M_S$ est noté $\Sigma$ , et les valeurs permises de $\Sigma$ sont S, S - 1, ..., - S (2 S + 1 valeurs possibles). $\Sigma$ n'est pas défini pour $\Lambda = 0$.

La somme(algébrique, puisque $\Lambda$ et $\Sigma$ sont parallèles) de $\Lambda$ et $\Sigma$ constitue le moment angulaire électronique total $\Omega$ avec le nombre quantique $\Omega$ tel que :

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|$$

Pour un $\Lambda \neq 0$ donné, il existe 2 S + 1 valeurs de $\Lambda + \Sigma$
Il résulte de l'interaction de S avec le champ magnétique créé par $\Lambda$ , que ces 2 S + 1 valeurs correspondent à 2 S + 1 composantes constituant un multiplet.
L'état électronique est donc décrit complètement d'un point de vue énergétique par l'une des lettres $\Sigma$ , $\Pi$ , $\Delta$ , ....

affectée de 2 indices :

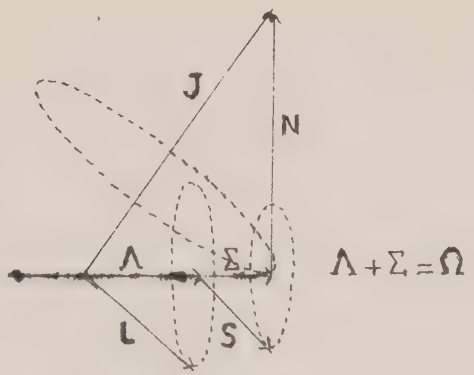
- supérieur gauche : 2 S + 1, qui donne la multiplicité de l'état
- inférieur droit : $\Lambda + \Sigma$ , donnant le moment angulaire électronique total.

Couplage de la rotation et du mouvement électronique.

Nous avons jusqu'ici considéré les 2 noyaux comme fixes. En réalité, la rotation influe sur le mouvement électronique, et vice versa. Les différents moments angulaires y compris celui de rotation (des noyaux) que l'on notera **N**, peuvent se coupler de différentes façons (On entend par couplage plus ou moins grand entre 2 moments angulaires, une énergie d'interaction plus ou moins grande entre ces deux moments).

HUND a décrit cinq cas idéaux traduisant bien les résultats expérimentaux. Nous nous bornerons ici à décrire le premier cas de HUND (cas a), auquel appartient l'oxyde nitrique NO qui est un des cas les plus typiques de dédoublement $\Lambda$ et dont l'étude est prévue ultérieurement au Laboratoire.

Figure I.C - CAS de HUND a




**L** et **S** précessent rapidement autour de l'axe moléculaire.

Le mouvement de nutation de celui-ci autour de **J** est beaucoup plus lent.

Dans le cas a de HUND (fig. I.C) le mouvement électronique est fortement couplé à l'axe internucléaire, tandis que le couplage entre la rotation nucléaire et le moment électronique est très faible. Par conséquent, la somme J de $\Omega$ et N est constante en grandeur et direction (L et S précessant autour de l'axe, $\Omega$ et N ont un mouvement de nutation autour de J). Le schéma est alors très semblable à une toupie symétrique, et les énergies de rotation sont données par :

$$W = B_v[J(J+1) - \Omega^2] + A\Omega^2 \qquad (I.3)$$

Pour une toupie symétrie, $\Omega$ est remplacé par K, projection de J sur l'axe de symétrie et A est la constante de rotation

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A}$$ , $I_A$ étant le moment d'inertie principal par rapport à l'axe de symétrie.

Ici, la constante de rotation A est attachée au mouvement électronique et A $\Omega^2$ représente l'énergie électronique.

Dédoublement $\Lambda$
---

Ce qui précède montre qu'il existe une double dégénérescence constante des niveaux énergétiques, depuis d'ailleurs que l'on a écrit $|M_L| = \Lambda$ . Il n'est pas moins vrai que l'on a constamment négligé une interaction possible de la rotation sur le moment électronique orbital L. Pour de grandes vitesses de rotation (c'est à dire des valeurs élevées de J), cette interaction ne peut plus être négligée et il apparaît que pour chaque valeur de J, dans des états tels que $\Lambda \neq 0$ les niveaux qui étaient primitivement dégénérés en l'absence de rotation sont séparés en 2 composantes ; c'est le dédoublement $\Lambda$ .

Ce type de dédoublement est très semblbble au dédoublement $\ell$ , bien qu'il soit peu commode ici de faire une description classique en termes de forces de Coriolis. On peut voir cependant que le terme d'interaction de L avec la rotation sera différent suivant que sa composante sur l'axe internucléaire sera + $M_L$ ou - $M_L$, d'où la séparation des niveaux en deux composantes (il faut prendre garde, toutefois, que ces deux niveaux

ne sont pas décrits par les fonctions propres correspondant aux deux directions, mais sont des combinaisons linéaires de ces fonctions propres).

Pour les états multiplets, chaque composante (y compris $\Omega = 0$) est séparée en 2 composantes $\Lambda$, désignées, d'après MULLIKEN, par les indices c et d. KRONIG (9) et VAN VLEECK (IO) ont montré qu'en première approximation, le dédoublement $\Lambda$ est donné pour le cas a de HUND par les relations :

$$\Delta W_{cd} = a\left(J + \tfrac{1}{2}\right) \qquad \text{pour l'état } {}^2\Pi_{1/2}$$

$$\Delta W_{cd} = b\left(J^2 - \tfrac{1}{4}\right) \qquad \text{pour l'état } {}^2\Pi_{3/2}$$

avec

$$a = \frac{4 A B_v}{h\nu_e} \qquad b = \frac{8 B_v^3}{A h\nu_e}$$

$h\nu_e$ étant la séparation d'énergie entre l'état fondamental et le premier état électronique excité.

Ces formules s'appliquent à l'oxyde nitrique; dans l'état ${}^2\Pi_{1/2}$, $J = 1/2$, $\Delta W_{cd}$ est de l'ordre de 300 MHz et dans l'état ${}^2\Pi_{3/2}$, $J = 3/2$, de l'ordre de 1 MHz.

I.D/ Effet STARK et tri des molécules.

L'énergie de chaque composante d'un des types de doublet vu ci-dessus est modifiée en présence d'un champ électrique (effet STARK). L'énergie du niveau supérieur croît, tandis que celle du niveau inférieur décroît. Il est alors facile de voir que si le champ électrique est inhomogène, les molécules dans l'état supérieur et inférieur sont soumises à des forces différentes réalisant un tri en fonction de l'état quantique.

Pour des molécules dont les niveaux sont groupés en paires (et notamment pour les trois types de doublets que nous venons de décrire), la perturbation dûe à un champ électrique ne peut pas être considérée comme petite, et il est nécessaire de chercher une solution exacte. Cette solution a été donnée par PENNEY (II).

Si les 2 composantes (notées 1 et 2) du doublet ont, en l'absence de champ, les énergies respectives $W_1^o$ et $W_2^o$ quand on applique un champ E, l'énergie de chaque composante

devient :

$$W = \frac{W_1^\circ + W_2^\circ}{2} \pm \left[\frac{W_1^\circ - W_2^\circ}{2} + E^2 \mu_{12}^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (I.4)$$

où $\mu_{I2}$ est l'élément de matrice de la perturbation "connectant" 1 et 2. Cette expression montre que l'on pourra avoir un effet STARK du I° ou du 2° ordre suivant que E $\mu_{I2}$ est plus grand ou plus petit que $\frac{W_1^\circ - W_2^\circ}{2}$ , ce que montrent les deux développements correspondants :

$$W = \frac{W_1^\circ + W_2^\circ}{2} \pm \frac{W_1^\circ - W_2^\circ}{2} \pm \frac{E^2 \mu_{12}^2}{W_1^\circ - W_2^\circ} \pm \cdots$$

$$W = \frac{W_1^\circ + W_2^\circ}{2} \pm E \mu_{12} \pm \cdots$$

Le I° cas est particulièrement intéressant, car il montre que plus les 2 niveaux du doublet seront proches, plus l'effet sera grand.

L'élément de matrice $\mu_{I2}$ s'écrit :

$$\mu_{I2} = \frac{MA\,\mu}{J\,(J+1)}$$

où M est la projection de J sur la direction du champ et A = K, $\ell$ ou $\Lambda$ selon qu'il s'agit d'un doublet d'inversion, du type $\ell$ ou du type $\Lambda$ (K est la composante J sur l'axe de symétrie de la toupie symétrique).

Le moment électrique dipolaire effectif de la molécule dans le champ E est :

$$\mu = \frac{-\partial W}{\partial E}$$

Si cette molécule est dans un champ inhomogène, elle est soumise à la force :

$$F = \mu \frac{\partial E}{\partial z}$$

qui peut aussi s'écrire $F = -\frac{\partial W}{\partial z}$ , z étant compté suivant la direction du gradient de champ électrique.

D'après (I.4) :

$$F = \mp \frac{\partial}{\partial z}\left[\frac{W_1^\circ - W_2^\circ}{2} + E^2 \mu_{12}^2\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (I.5)$$

Si le champ électrique possède une symétrie axiale, E minimum sur l'axe, E croissant avec la distance radiale z comptée à partir de l'axe (focaliseur électrostatique classique), une molécule se déplaçant parallèlement à l'axe sera soumise à une force radiale donnée par (I.5). Par conséquent, les molécules dans l'état supérieur sont ramenées vers l'axe du focaliseur, tandis que celles dans l'état inférieur sont soumises à une force croissant avec E et sont entraînées vers l'extérieur (I2 et I3).
Si par un moyen approprié, on élimine cette 2° catégorie de molécules, il ne restera à la sortie du focaliseur que les molécules dans le niveau supérieur.

# CHAPITRE II - LA DETECTION DU JET

C'est le problème fondamental dans la réalisation d'un spectromètre à jet. On expose les raisons qui nous ont guidés dans le choix d'un détecteur. Parmi les modèles existants, deux ont été retenus et étudiés (jauges Pirani et à ionisation). Pour le premier, on propose une méthode de mesure de rayonnement encore inusité pour la mesure des basses pressions et destinée à accroître la sensibilité. On ne parlera que brièvement du deuxième modèle dont l'amélioration est tributaire d'une technique assez complexe. Finalement, l'amélioration apportée au premier modèle, alliée à un principe nouveau de détection basé sur les propriétés de l'émission électronique, nous conduit à réaliser un troisième détecteur de type original qui fera l'objet du 3° chapitre.

## II.A - REFLEXIONS SUR LE CHOIX d'un DETECTEUR

La détection des jets moléculaires ayant fait l'objet de nombreux travaux, un grand nombre de méthodes ont été mises en oeuvre ou proposées. RAMSEY en a adressé une liste (I4) qui, bien qu'elle ne soit certainement pas exhaustive, donne une vue d'ensemble assez complète des phénomènes physiques sur lesquels sont basés les principes des différents détecteurs. Les systèmes actuels les plus élaborés ne sont rien d'autre que des améliorations techniques de modèles déjà esquissés dans cette liste. Il nous fallait donc choisir, en fonction d'un certain nombre de critères, le détecteur le mieux approprié à notre usage, c'est à dire à l'enregistrement continu des variations d'intensité d'un jet de molécules.

Le premier de ces critères est que, le détecteur devant suivre l'évolution du jet au cours du temps, la modification du paramètre physique permettant la détection ne doit pas être irréversible, ce qui exclue d'emblée tous les détecteurs chimiques.

Le deuxième critère est un critère d'universalité. Si nous ne

voulons pas réduire à l'excès le champ de nos investigations, le système doit être valable pour une grande variété de molécules. Ceci nous amène à éliminer les détecteurs dits "à surface ionisante". De tels détecteurs sont basés sur l'ionisation des molécules par choc sur une surface chaude, à condition que leur potentiel d'ionisation soit plus bas que le potentiel de sortie de la surface. Ceci, même pour des surfaces ionisantes en tungstène (c'est à dire les potentiels de sortie les plus bas) restreint l'emploi aux métaux alcalins et leurs composés.
Parmi les détecteurs répondant aux deux conditions ci-dessus, nous en avons retenu deux : le détecteur PIRANI et le détecteur à ionisation et ses variantes.

## II.B - LE DETECTEUR PIRANI

### II.B.1 - Principe

Ce type de détecteur utilise les variations de résistance d'un fil chaud consécutives aux variations de la puissance dissipée par conductibilité thermique du gaz dans lequel il est plongé. Dans le domaine de pression correspondant au "régime moléculaire" (*), la puissance dissipée par conductibilité thermique est en effet une fonction linéaire de la pression [I5], la quantité de chaleur emportée par les molécules frappant le fil chaud étant proportionnelle au nombre de ces molécules. Pour deux pressions différentes $p_1$ et $p_2$, l'équilibre thermique s'établit pour des températures $t_1$ et $t_2$ du filament et puisque sa résistance R est fonction de la température, la variation $\Delta R = R(t_1) - R(t_2)$ donne une mesure de la variation de pression $\Delta p = p_1 - p_2$.
L'expérience montre que la sensibilité d'un tel système devient très médiocre au dessous de $10^{-3}$ Torrs. La densité des molécules dans un jet correspondant le plus couramment à une valeur inférieure, on adapte la jauge de Pirani à la détection des jets comme suit :

(*) régime moléculaire : Zone de pression où le libre parcours moyen des molécules est de l'ordre des dimensions de l'enceinte.

II.B.2. Détecteur de Stern-Pirani

Le filament chaud est placé dans une petite cavité communiquant avec le jet par un canal long et étroit placé dans l'axe du jet. La trajectoire des molécules ayant une direction privilégiée, celles-ci pénètrent assez facilement dans la cavité, mais en ressortent moins vite, par suite du désordre moléculaire règnant à l'intérieur.

On comprend aisément que s'établisse ainsi une surpression dans la cavité, l'équilibre étant atteint quand le flux sortant "gêne" suffisamment le flux entrant pour que les deux soient égaux. On obtient de cette manière une pression dans la cavité permettant le fonctionnement de la jauge; c'est le détecteur de Stern-Pirani. L'équilibre étant d'autant plus long à obtenir que le canal est plus étroit, ce détecteur est caractérisé par une très grande constante de temps.

On trouvera une description théorique et technique d'un tel dispositif dans l'ouvrage de RAMSEY déjà cité.

Les filaments Pirani sont montés dans un pont de Wheatstone, le déséquilibre du pont traduisant les variations de résistance.

Le détecteur se compose de 2 parties A et B (voir ci-après la figure II.B.5) la moitié A étant seule soumise au jet; la moitié B sert de système compensateur (Les variations accidentelles de pression dans l'enceinte contenant la jauge, de même que les variations de la température ambiante, agissent sur l'ensemble des filaments du pont de la même façon, ce qui ne perturbe pas son équilibre).

Tous ces détecteurs présentent à peu près les mêmes performances. A titre d'exemple, nous avons relevé les caractéristiques de celui utilisé par GIORDMAINE et WANG (I6):

- Montage absolument identique à celui décrit ci-dessus
- Filaments de platine
- Minimum détectable : I,6. $IO^{I3}$ molécules /$cm^2$/s
- Constante de temps : quelques minutes

Le principal inconvénient du détecteur Stern-Pirani apparaît dans la dernière caractéristique : le système ne prenant son équilibre qu'au bout de quelques minutes, il est hors de

question de suivre de façon continue l'évolution du jet et on en est réduit à faire des mesures par points. De plus, GIORDMAINE et WANG notent un manque de reproductibilité qu'ils attribuent à l'adsorption de gaz par le détecteur.

Pour essayer de remédier à l'inconvénient de la grande constante de temps, nous avons cherché s'il n'était pas possible de traduire autrement qu'en variation de résistance la variation de la puissance perdue par conductibilité thermique, de façon à obtenir une sensibilité plus grande permettant de diminuer le temps de réponse. A cet effet, nous avons commencé par l'étude du système Pirani-optique.

## II.B.3 - Système Pirani-Optique

Tout corps porté à une température T- et en particulier le filament d'une jauge Pirani - rayonne dans l'espace une certaine quantité d'énergie. Plusieurs raisons nous ont incités à essayer de tirer parti de ce rayonnement; mais auparavant, une étude théorique sommaire de la jauge Pirani est nécessaire.

a) Equilibre thermique d'un filament chaud dans une atmosphère raréfiée [I5].

Une source d'énergie électrique fournit au filament une puissance P. Cette puissance est dissipée :

- Par conductibilité thermique

$$P_I = \alpha \Lambda p \theta S$$

où p est la pression

$\theta = T_1 - T_o$, $T_1$ étant la température du filament et $T_o$ la température de l'enceinte (ou des molécules)

S = Surface du filament

$\Lambda$ = Coefficient de conductibilité thermique en régime moléculaire.

$$\Lambda = \frac{1}{2} \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left[ \frac{R}{2\pi M T_o} \right]^{\frac{1}{2}}$$

R = constante des gaz parfaits

M = masse molaire des molécules de gaz

a = un certain coefficient dépendant de la nature du filament, toujours inférieur à 1 et appelé coefficient d'accomodation

- Par rayonnement :

$$P_2 = B_F(To + \theta)^4 S \quad \text{(d'après la loi de Stefan)}$$

où $B_F$ est le pouvoir émissif

Par ailleurs, l'enceinte contenant la jauge rayonne elle aussi et le filament reçoit ainsi une puissance

$$P_3 = B_e\ To^4\ S \quad (B_e = \text{pouvoir émissif de l'enceinte})$$

Pour être complet, il faut ajouter encore l'énergie perdue par conduction le long des supports du filament, correspondant à une puissance $P_4$.

Le bilan énergétique s'écrit donc :

$$P = P_I + P_2 - P_3 + P_4$$

C'est à dire :

$$P = a\,\Lambda\,p\,\theta S + B_F(T_o+\theta)^4 S - B_e\,T_o^4\,S + P_4 \qquad \text{(II.1)}$$

Un premier enseignement est donné par la comparaison des ordres de grandeur des deux premiers termes du 2° membre.

Prenons par exemple :

- Filament de platine de 1 $cm^2$ de surface, considéré en première approximation comme un corps noir ($B_F = 5{,}7.10^{-12}\ W/cm^2$) (II.2)
- Atmosphère d'ammoniac pour lequel $\Lambda = 1{,}608\ W.m^{-2}.°K^{-1}.Pa^{-1}$
- $T_1 = 450°K$ } (correspondant à des valeurs courantes pour une jauge Pirani)
- $T_o = 293°K$ }
- $p = 10^{-3}$ Torr = $133 \times 10^{-3}$ Pascals
- Cas idéal où a = 1

On trouve : $P_1 \simeq 33{,}5.10^{-4}$ W

$P_2 \simeq 23{,}3.10^{-2}$ W

Ceci montre que la puissance rayonnée est bien supérieure à la puissance dissipée par conductibilité thermique et que, partant, il sera moins délicat de déterminer $P_2$ que $P_1$.

Par ailleurs, le rayonnement fait intervenir la 4° puissance de la température, alors que la mesure de la résistance ne fait appel qu'à sa première puissance. On pourra donc escompter une sensibilité meilleure en suivant les variations de $P_2$ plutôt que celles de $P_1$.

Quand la pression varie de dp, la puissance perdue par conductibilité thermique varie, d'où variation $d\theta$ de la température du filament. C'est cette variation $d\theta$ qui est utilisée, soit par l'intermédiaire de la variation de résistance du filament, dans une jauge Pirani classique, soit par l'intermédiaire du rayonnement, dans la variante Pirani-optique que nous proposons.
Quand p varie légèrement, il est légitime de faire l'hypothèse que $P_3$ et $P_4$ sont pratiquement constantes. D'où :

$$dP = dP_1 + dP_2 \qquad (II.3)$$

Le développement correct de cette relation nécessite de tenir compte de la façon dont la puissance P est fournie au filament. Si cette puissance est maintenue constante, on aura dP = 0. Ce n'est en fait jamais le cas, la source d'énergie étant soit une alimentation à tension constante, soit une alimentation à courant constant.

Dans le I° cas, $P = \frac{U^2}{R}$ et $dP = -\frac{U^2}{R^2}\, dR$

Dans le 2° cas, $P = I^2 R$ et $dP = I^2\, dR$

La résistance R du filament étant fonction de sa température

$$R = Ro \left[ 1 + \alpha (To + \theta) \right]$$

et $$dR = \alpha Rod\theta \qquad (II.4)$$

ce qui donne : - pour U= Cte, $dP = -\frac{U^2}{R^2} \alpha Rod\theta$

- pour I = Cte, $dP = I^2 \alpha Rod\theta$

que l'on écrira indifféremment pour la suite du calcul :

$$dP = k.d\theta$$

(II.3) s'écrit alors (à l'aide de II.1) :

$$k.d\theta = a\Lambda S\ (pd\theta + \theta dp) + 4B_r S\ (To + \theta)^3\, d\theta$$

soit : $$d\theta = \frac{-a\Lambda\theta S}{a\Lambda Sp + 4B_r S(To+\theta)^3 - K} dp$$

Les calculs faits au paragraphe précédent montrent que $a\Lambda Sp$ est négligeable devant $4B_r S\ (To + \theta)^3$ (la première expression étant de l'ordre de 1 % de la 2° dans les mêmes conditions qu'en II.2)

Quant au coefficient k, nous avons calculé qu'il était de l'ordre

de $\Delta Sp$ (toujours dans les mêmes conditions que précédemment pour un filament de tungstène de résistance à 0°C égale à 80 Ω parcouru dans les conditions expérimentales ci-dessus par un courant de 8 m A ).

Avec une bonne approximation, on peut donc écrire :

$$d\theta = \frac{-a\Delta\theta}{4 B_F (To + \theta)^3} dp \qquad (II.5)$$

Remarques :

I/ Cette expression doit être plus exacte pour I = Cte (puisqu'alors k est positif) que pour U = Cte (où k est négatif). En fait, les variations d'un cas à un autre sont si faibles que des expériences faites dans les deux cas ne nous ont pas permis de voir la différence.

2/ On sera amené par la suite à travailler à des températures de filament supérieures à celles qui ont cours dans les jauges Pirani classiques (400/500° K) ce qui nécessite un courant plus important pour une même résistance Ro, et rend le facteur k plus grand. Mais, le rayonnement augmentant comme la 4° puissance de la température, l'approximation faite en (II.5) est toujours valable.

A la différance de la méthode classique qui, des relations (II.4) et (II.5) déduit la mesure de la pression de la mesure de R, nous nous proposons d'utiliser le rayonnement thermique. Ici, une 3° remarque s'impose, ayant trait à la mesure de ce rayonnement.

b) La mesure du rayonnement thermique

Le rôle joué par le choix du détecteur de rayonnement thermique est primordial, car c'est lui qui donne le plus grand intêrêt à la méthode nouvelle mise en oeuvre.

L'élément détecteur choisi est du type photo-résistant : C'est une résistance variant avec le flux lumineux reçu, cette résistance étant d'autant plus faible que l'énergie lumineuse reçue est plus importante.

Nous utiliserons exclusivement une cellule photo-résistante au sulfure de cadmium, dont la résistance R', pour les faibles niveaux d'éclairement (auxquels nous nous ramènerons toujours) peut se mettre sous la forme :

$$\log R' = - \log P' + \log R'_o$$

où P' est la puissance reçue et $R'_o \simeq 10^7 \Omega$ la résistance d'obscurité.

Quand la puissance reçue varie de dP', la résistance varie de dR' suivant

$$\frac{dR'}{R'} = - \frac{dP'}{P'}$$

P' est une fraction de la puissance rayonnée $P_1$ :

$$P' = n P_1 \quad \text{avec} \quad n < 1$$

$$P' = n B_F (T_o + \theta)^4 S$$

$$dP' = 4 n B_F (To + \theta)^3 S \, d\theta$$

$$\text{et} \quad \frac{dR'}{R'} = - \frac{4 \, d\theta}{To + \theta}$$

$$\text{soit} \quad dR' = - 4 \frac{R'}{To + \theta} d\theta \qquad (II.6)$$

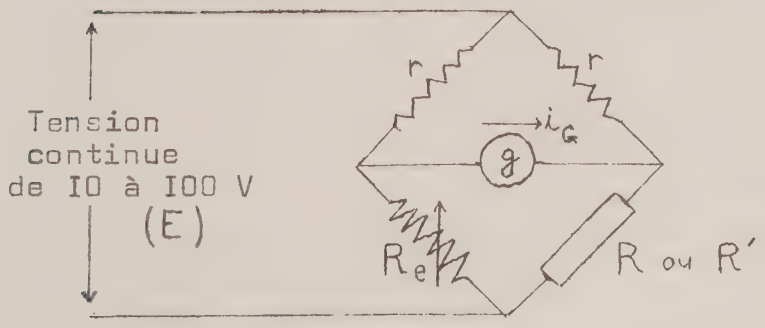
De même qu'on mesure dR dans une jauge Pirani classique, on mesurera dR' pour la jauge Pirani-Optique.

II.B.4 - TECHNIQUE DE LA MESURE de dR ou dR'

Le montage de choix pour mesurer une variation de résistance est le pont de Wheatstone, et c'est celui que nous utilisons (fig. II. B.1) :

figure II.B.1

MESURE DES VARIATIONS de R ou R'



Le pont étant initialement équilibré ($R_e = x$, où $x = R$ ou $R'$) une légère variation de x se traduit par un courant $i_G$ dans le bras du galvanomètre :

$$i_G = \frac{E\ r\ \Delta x}{(R_e+r)\left[(R_e+r)g+2\ R_e r\right]} \quad \text{avec } \Delta x = R_e - x = dR \text{ ou } dR' \qquad (II.7)$$

Il est facile de voir que E et $\Delta x$ étant donnés, le courant $i_G$ est maximum pour

$$r = R_e \sqrt{\frac{g}{g+2\ R_e}} = A R_e \text{ avec } A = \sqrt{\frac{g}{g+2\ R_e}}$$

$$i_G = \frac{A\ E}{R_e(A+1)\left[(A+1)g+2\ AR_e\right]}\ \Delta x \qquad (II.8)$$

II.B.5 - COMPARAISON de la SENSIBILITE THEORIQUE des JAUGES PIRANI et PIRANI-OPTIQUE.

Il eût été intéressant de comparer directement la jauge Pirani-Optique à une jauge ordinaire, en mesurant conjointement les variations de la résistance et du rayonnement thermique. Or, des calculs faits au paragraphe II.B.3.a, on peut déduire, par simple dérivation de (II.5) que la température $T_o$ étant constante, le maximum de sensibilité est atteint pour une température du filament $T_1$ telle que :

$$T_1 = 3/2\ \ T_o$$

$T_o$ étant ordinairement la température ambiante (290 - 300° K) la valeur optimale de $T_1$ est voisine de 450°K (valeurs adoptées dans les exemples précédents).

A cette température, le rayonnement thermique est entièrement situé dans l'infrarouge, et comme notre but final est l'utilisation en détecteur, il n'est pas possible de refroidir suffisamment celui-ci pour échapper au rayonnement parasite qui influerait alors considérablement le fonctionnement de la cellule à infrarouges qu'il conviendrait alors d'utiliser. On utilise donc notre jauge Pirani-Optique en portant le filament au rouge (800°K) la cellule photorésistance au sulfure de cadmium utilisée possédant une sensibilité spectrale maximum et variant peu entre

6500 et 7000 Å se prête bien à cet usage.

D'après les expressions (II.4, 5, 6 et 8) le courant galvanométrique $i_G$ est relié à la pression par :

$$i_{G_1} = \frac{-\alpha a A E R_o \Lambda \theta}{4 B_f R_e \left[(A+1)g + 2AR_e\right](T_o+\theta)^3} dP$$

pour la jauge Pirani (II.9)

et : $$i_{G_2} = \frac{a A' E' \Lambda \theta}{B_f (A'+1)\left[(A'+1)g + 2A'R'_e\right](T_o+\theta)^4} dP$$

pour la jauge Pirani-Optique (II.10)

toutes les grandeurs étant exprimées dans le système M K S A.

L'indice ' est relatif aux grandeurs se rapportant au système Pirani-Optique. Dans tous les calculs qui suivent, on prendra $i_{G1}$ en valeur absolue.

Comparons les ordres de grandeur de $i_G$ dans les 2 cas, pour de l'air sec à la température ambiante.

$T_o \simeq 300°$ K

$\Lambda = 1{,}48\ W.m^{-2}.°K^{-1}.Pa^{-1}$

Nous avons pris jusqu'ici a = 1 et considéré que le filament rayonnait comme un corps noir. Ceci n'est pas tout à fait exact mais la constante a étant comprise ordinairement entre 0,3 et 0,6 (I5, par ex.) et le fait qu'on n'ait pas un corps noir revenant à multiplier $B_f$ par un coefficient voisin de 0,4 (I7 - I8) le rapport $a/B_f$ reste sensiblement le même que dans le cas idéal où n = 1 et où le filament est noir.

Si on respecte la condition $T_1 = 3/2\ T_o$, c'est à dire $T_1 \simeq 450°K$ une variation de pression $dp = 10^{-3}\ T = 0{,}133$ Pa entraîne une variation de la température de

$$d\theta = -1{,}42I° \quad \left(\text{soit } \frac{d\theta}{dp} \simeq -10{,}6°K.Pa^{-1}\right)$$

Si l'on travaille à 800°K (II.1

$$d = -0{,}43° \left(\text{ soit } \frac{d\theta}{dp} \simeq -6{,}3°K.Pa^{-1}\right)$$

a) - Jauge Pirani classique

On prend l'exemple d'une jauge du commerce - Air sec - p moyen= $10^{-2}$ T

Filament de tungstène

$\alpha = 45\ 10^{-4}$

$R_o = 80\ \Omega$

$T_o = 300°\ K$

$T_1 = T_o + \theta = 450°\ K$ ( $\theta = 150°\ K$)

$R = 130\ \Omega$

$E = 2$ Volts

$dp = 10^{-3} T = 0,133$ Pa

Galvanomètre de résistance $g = 10^3\ \Omega$

Utilisation au maximum de sensibilité : $A = 0,89$ (paragraphe II.B.4)

La formule (II.9) nous donne :

$$i_{G1} = 1,75\ \mu A/millitorr$$

b/ Jauge Pirani-Optique

Bien que la comparaison directe ne nous intéresse pas expérimentalement, on peut donner, à titre d'indication, $i_{G2}$ dans les conditions ci-dessus. Une cellule photo-résistante dans l'infrarouge aura une résistance voisine de $10^4\ \Omega$ ce qui permet d'alimenter le pont de Wheatstone par une tension continue d'une centaine de volts.

$E' = 100$ V

$R' = 10^4\ \Omega$

$A' = 0,22$

(II.10) donne $i_{G2} = 40\ \mu A/millitorr$

Le calcul direct du rapport

$$\frac{i_{G2}}{i_{G1}} = \frac{4R}{\alpha Ro} \quad \frac{A+1}{A'+1} \quad \frac{(1+1/A)g + 2R}{(1+1/A')g + 2R'} \quad \frac{E'}{E} \quad \frac{1}{To+\theta}$$

avec les valeurs ci-dessus donne :

$$\frac{i_{G2}}{i_{G1}} = 22,9$$

En réalité, pour les raisons vues ci-dessus, on utilise un filament porté au rouge naissant (aux environs de 800°K). L'expérience montre qu'alors la résistance de la cellule au sulfure de cadmium est voisine de $300\ \Omega$, ce qui permet d'alimenter le pont sous 20 V.

$T_o$ = 300°K

$T_1$ = 800°K

= 500°K

R' = 300 Ω

E' = 20 V

Pont au maximum de sensibilité

(II.10) donne : $i_{G2}$ = 174 μA/millitorr

On constate que, bien qu'on ait perdu légèrement, d'après (II.11) en sensibilité sur le phénomène de conductibilité thermique (chute de 40 %) le gain apporté par l'emploi de la cellule est tel que la sensibilité de la jaute Pirani-Optique est 100 fois supérieure à celle de la jauge Pirani ordinaire.

Ces calculs montrent, par ailleurs, contrairement à ce qu'on pouvait attendre, que l'on n'a pas intêrêt, quand on utilise le rayonnement, à respecter la condition $T_1 = 3/2\ T_o$ avec le mode de détection du rayonnement que nous avons adopté.

II.B.6 - Résultats expérimentaux

a) Etude en jauge

Nous avons réalisé l'ensemble Pirani-Optique dont les caractéristiques sont les suivantes :

Le filament est constitué d'un ruban de platine :

longueur : 39 cm

largeur de ruban : 0,5 mm

Résistance à 25° : 7,8 Ω ( $\alpha = 38,10^{-4}$)

Alimentation à tension ou courant constant.

Correction de corps non noir : 0,3 à 800° K

La cellule photorésistante est placée en regard du filament et montée dans un pont de Wheatstone suivant le schéma (II.B.1).

Le pont est alimenté par un générateur de tension stabilisée.

Un inconvénient de ces cellules étant la dérive avec la température, il convient de les monter sur un radiateur ayant une très grande dissipation thermique.

La lecture s'effectue au moyen d'un galvanomètre ayant une sensibilité minimum de 1 $\mu$A par mm et maximum de $10^{-3}$ $\mu$A par mm, sur une échelle de 3x150 mm.

Une jauge Pirani ordinaire est placée dans la même enceinte que notre système et on compare les lectures en fonction de la pression d'air sec. Cette pression est mesurée très précisément à l'aide d'une jauge à ionisation étalonnée pour l'air sec.

Nous avons été obligés de diminuer la sensibilité de notre système jusqu'à une valeur permettant de couvrir la gamme de pression allant de $10^{-2}$ à $10^{-3}$ T sans avoir un courant $i_{G2}$ trop important (afin de ne pas avoir à changer de sensibilité en cours de manipulation).

Les valeurs de r dans le pont et de la résistance dans la branche galvanométrique sont prises respectivement égales à :

$r = 15.K\Omega$

$g = 2\ k\Omega$

Le courant théorique $i_{G2}$ calculé alors à partir de (II.7) est :

$$i'_{G2} = \frac{a\,E'r\,R'\Delta\theta}{D_F(R'_e+r)\left[(R'_e+r)g+2\,R'_e r\right](To+\theta)^4}\,dp$$

On trouve $i'_{G2} = 1{,}053$ $\mu$A par millitorr, ce qui, avec la sensibilité adoptée correspond à une déviation du spot de 100 mm.

Les résultats sont résumés par les courbes (II.B.2) et (II.B.3) la pression étant portée en abscisse et en ordonnée $i_G$ en microampères pour la jauge Pirani classique, la déviation du spot du galvanomètre (en mm) pour la jauge Pirani-Optique.

La vérification expérimentale se fait à une précision supérieure à 1 ‰ pour la jauge Pirani classique. Pour le système Pirani-Optique, la courbe expérimentale vérifie la théorie à 10 % près.

On remarque que la jauge Pirani ordinaire ne permet quasiment pas de mesure au dessous de $10^{-3}$ T (comme on l'avait signalé au paragraphe II.B.1). Au contraire, la jauge Pirani-Optique permet de dépasser cette limite.

La figure (II.B.4) représente l'extension des mesures sur la jauge Pirani-Optique de $10^{-3}$ à $2.10^{-5}$ T.

Fig.II.B.2. Jauge PIRANI classique:
Courbe de réponse entre $10^{-1}$ et $10^{-3}$ Torre.

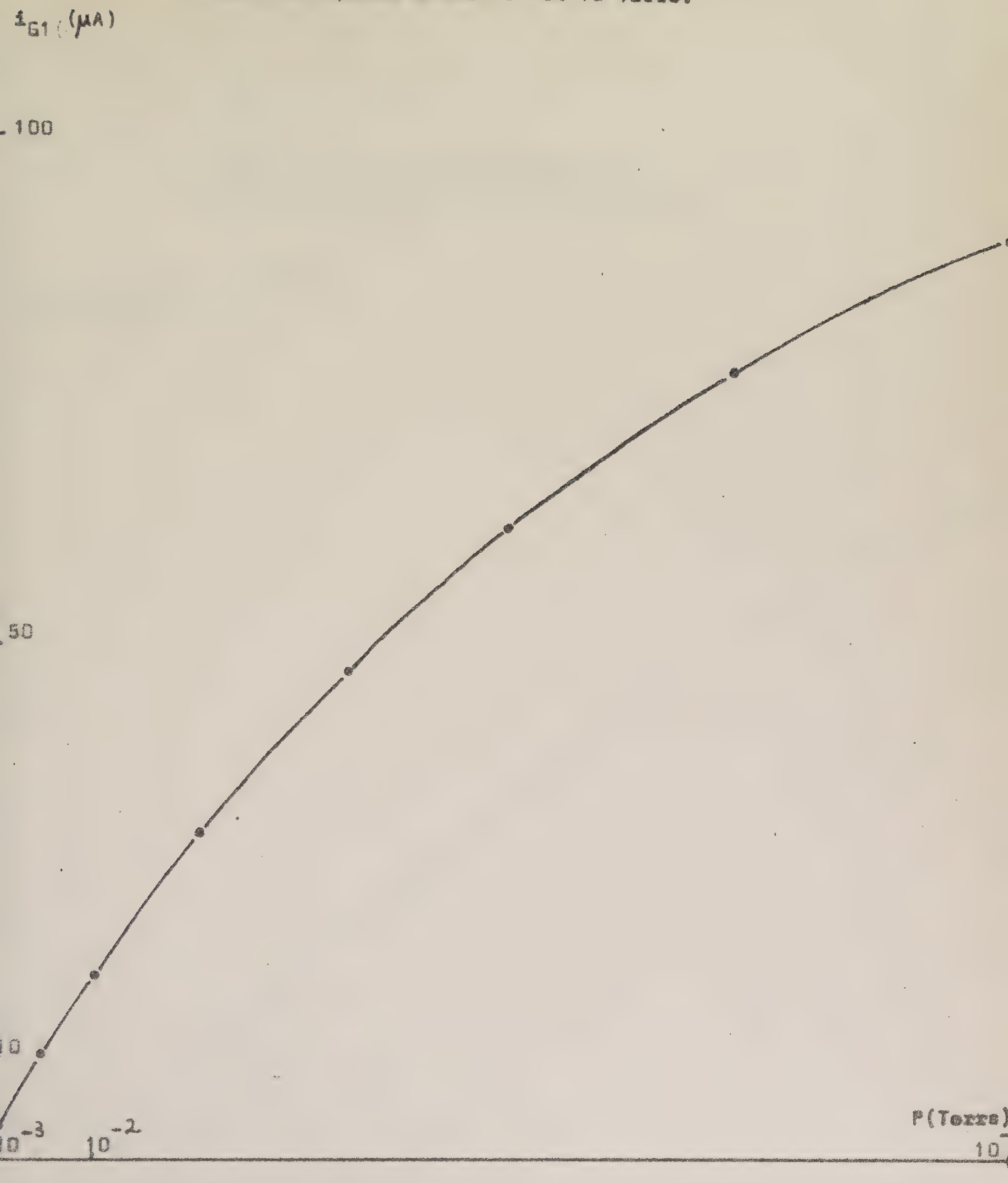
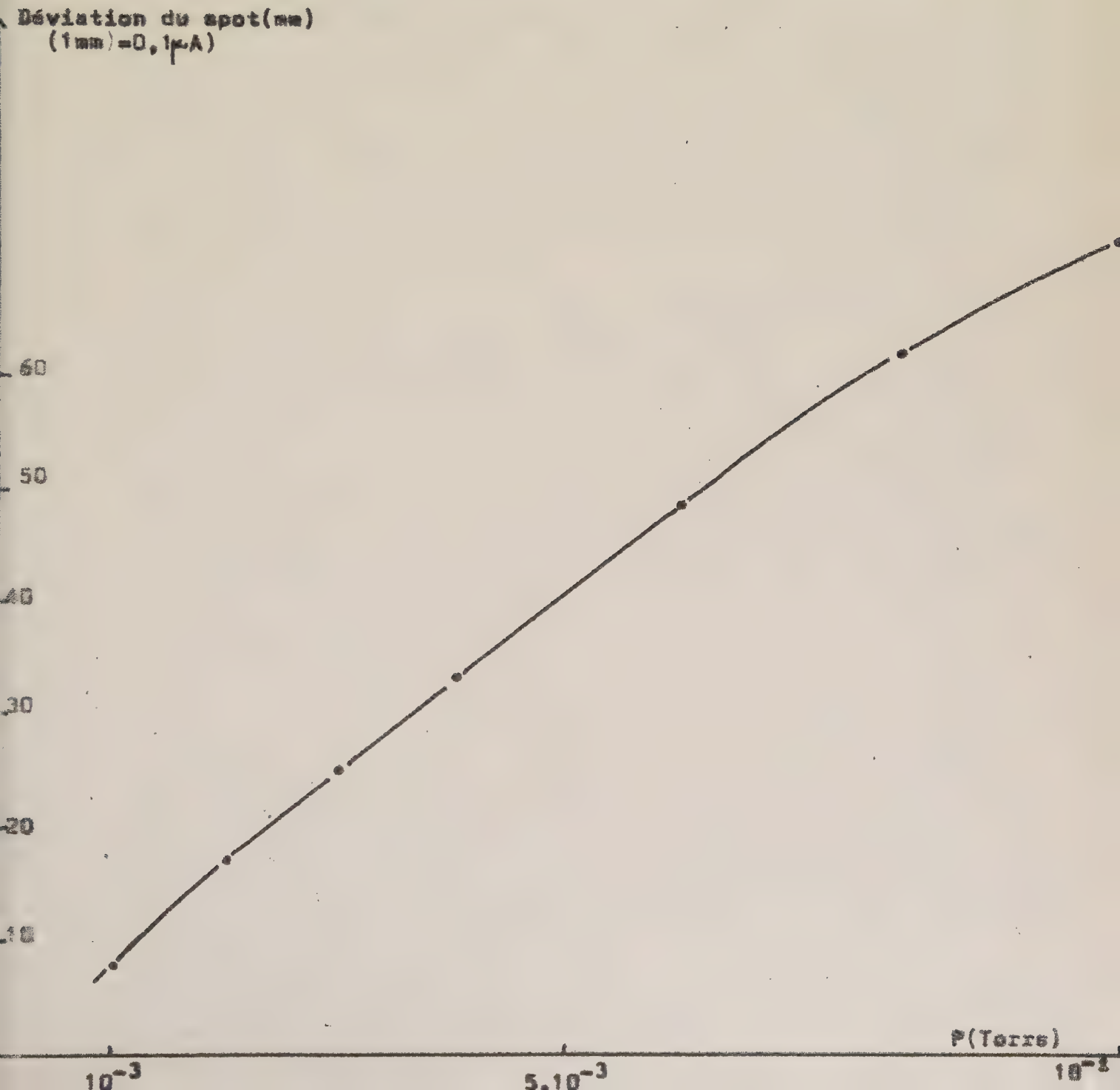


Fig.II.B.3. Jauge PIRANI-Optique:
Courbe de réponse entre $10^{-3}$ et $10^{-2}$ T.



Dans la région des $10^{-4}$T, le système est utilisé avec les valeurs suivantes :

$g = 40.10^3\ \Omega$

$r = 15.10^3\ \Omega$

ce qui donne une sensibilité théorique $i_G = 5,2.10^{-3}\ \mu A/10^{-5}$T

L'expérience (cf.fig.II.B.4) donne :

$$i_G = 3,10^{-3}\ \mu A/10^{-5}\ T$$

La sensibilité maximum calculée au paragraphe (II.B.5) nous donnerait un courant $i_G$ 1000 fois plus fort. On peut donc se demander pourquoi nous n'utilisons pas l'appareillage au maximum de sensibilité pour descendre au dessous de la limite des $10^{-5}$T. C'est, qu'en fait, à $10^{-5}$T, le rapport signal-bruit qui est de l'ordre de 200 jusqu'à $10^{-3}$T, devient égal à 5 environ (pour un dp de $10^{-5}$T) ceci étant dû aux fluctuations thermiques du filament et au bruit de la cellule.

C'est ce bruit qui, pour le moment, limite l'emploi du système Pirani-Optique à la pression limite de $10^{-5}$ T.

La jauge Pirani-Optique décrite ci-dessus est nettement plus sensible qu'une jauge Pirani classique. Cependant, le rapport signal-bruit, pour une pression moyenne de $10^{-5}$T reste faible; comme l'intensité du jet correspond toujours à une pression voisine de $10^{-5}$T, nous serons encore obligés d'utiliser l'artifice du canal d'entrée des détecteurs Stern-Pirani qui accroît considérablement le temps de réponse.

b/ Etude en détecteur de jet :

Sur le bloc Stern-Pirani décrit figure II.B.5, on monte une cellule photorésistante et l'ensemble est utilisé à la détection d'un jet d'ammoniac. Le jet est formé à partir d'un trou source de 0,8 mm de diamètre et de 9 mm de long, suivi d'un focaliseur électrostatique à 8 barres construit d'après le dossier technique de la thèse de J. HARDIN [19]. On fait varier l'intensité du jet en agissant sur la tension appliquée aux barres du focaliseur.

Les résultats sont donnés sur la figure II.B.6., les déviations du spot du galvanomètre étant en ordonnées et en abscisse la tension appliquée aux barres du focaliseur.

Fig.II.B.4. Jauge PIRANI-Optique:
Courbe de réponse entre $10^{-3}$ et $10^{-2}$ Torrs.

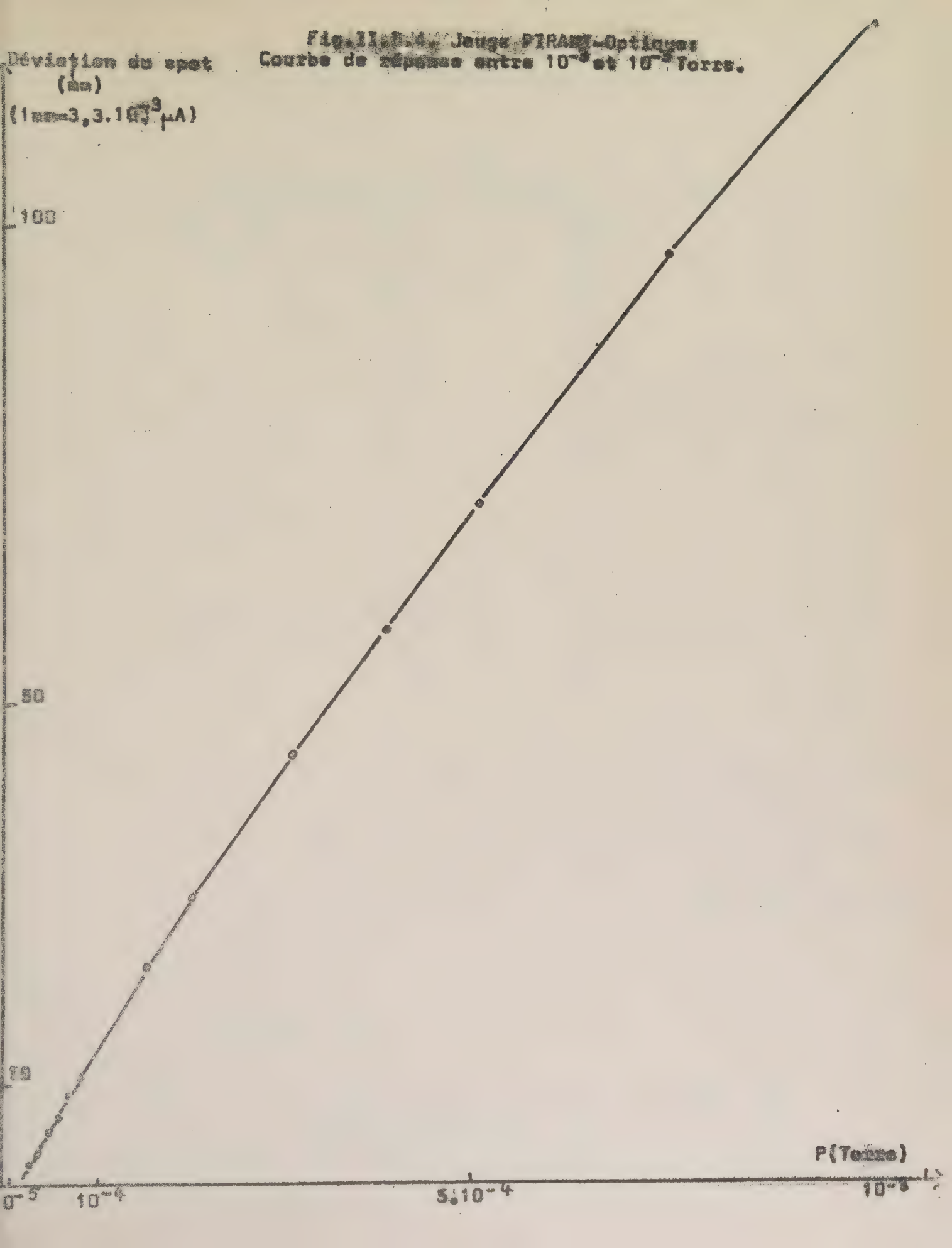
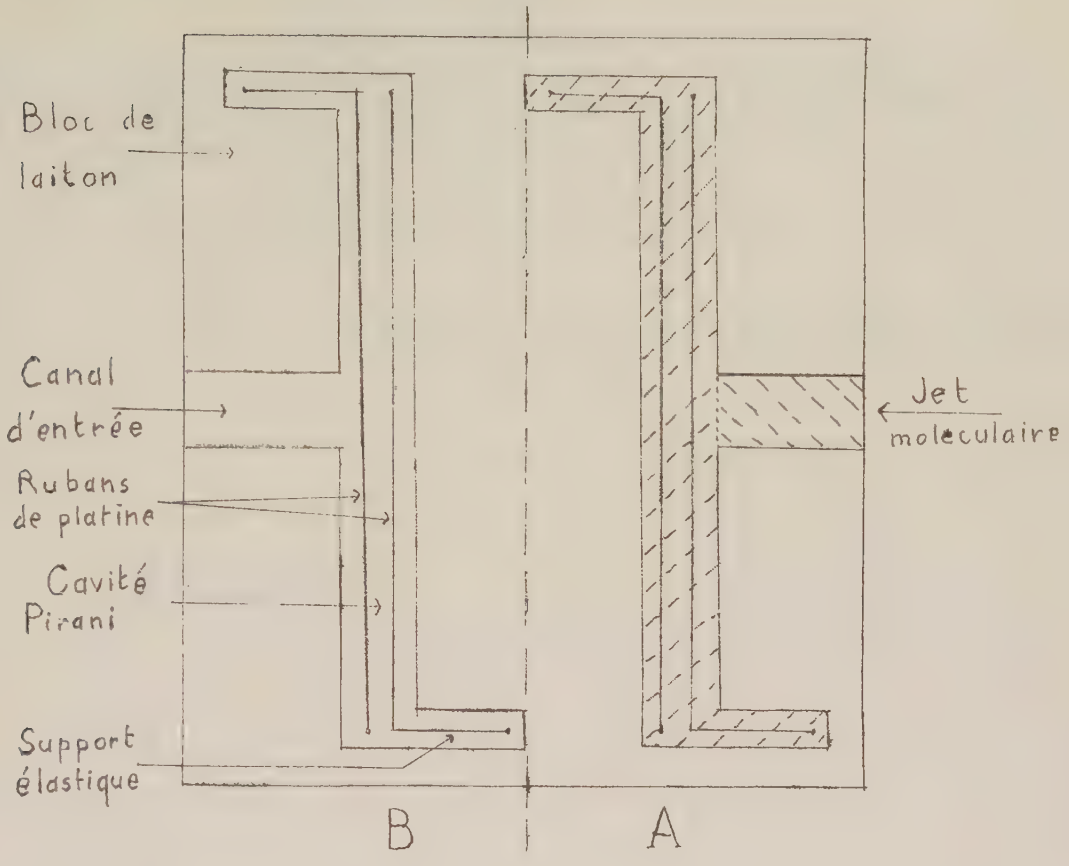


Figure II.B.5_DETECTEUR STERN-PIRANI-OPTIQUE




La partie hachurée de A (idem pour B) représentant le canal d'entrée et la cavité Pirani est creusée dans le bloc de laiton.
Un 2° bloc de mêmes dimensions, mais plan, est plaqué sur le I°.
Ce 2° bloc est percé au niveau de la cavité (A) d'un regard fermé par une fenêtre de mica par lequel la cellule photorésistante reçoit le rayonnement.

Bloc : hauteur 40 mm
largeur 9 mm
longueur 95 mm

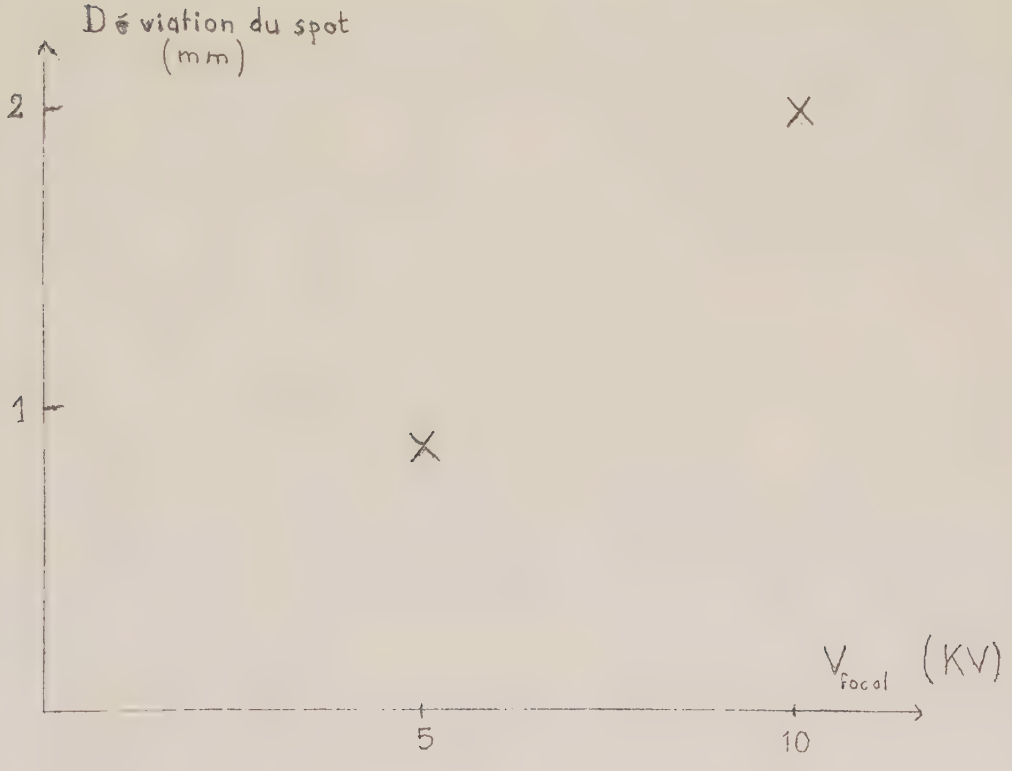
Cavité Pirani : hauteur 36 mm
largeur (dans la direction du jet) 5 mm
profondeur 5 mm

Canal d'entrée : longueur 25 mm
hauteur 5 mm
largeur 0,003 mm

Rubans Pirani : au nombre de 4 montés en pont de Wheatstone
longueur 32 mm
largeur 0,5 mm
épaisseur IO

Figure II.B.6. DETECTEUR STERN-PIRANI-OPTIQUE

DETECTION D'UN JET D'AMMONIAC




La constante de temps est voisine de IO s.
La sensibilité du pont de mesure contenant la cellule photorésistante est prise très loin de son maximum, comme le montrent les très faibles déviations de la figure II.B.6. Outre le bruit propre du Système, il semble qu'on soit très gênés par les fluctuations du jet, comme le montrera une expérience ci-après, si bien

qu'à la déviation maximum (pour $V_{focal}$ = I0 KV) le rapport signal-bruit est légèrement supérieur à 2.

Estimation du minimum détectable :

Afin d'estimer le minimum détectable, nous procédons à un étalonnage préalable. Le système étant à l'équilibre dans une enceinte à la pression p, nous créons une surpression $\Delta p$ et nous attendons que ls système reprenne son équilibre : la pression dans la cavité Stern-Pirani est alors égale à la pression dans l'enceinte. Cette pression dans l'enceinte est mesurée à l'aide d'une jauge à ionisation.

Cet équilibre de pression étant beaucoup plus stable que le jet, il nous est possible d'adopter une sensibilité du pont de mesure I0 fois supérieure, soit une déviation de 30 mm pour un $\Delta p$ de $I0^{-5}$T. La réponse du dispositif Pirani-Optique étant approximativement linéaire sur un tel intervalle (voir fig.II.B.4), on en déduit qu'une déviation de 20 mm correspond à une surpression de $6.6I0^{-6}$T.

Le nombre de molécules ressortant de la cavité est (voir RAMSEY-réf. I4) :

$$Q = \frac{1}{\kappa} \quad \frac{1}{4} \; n \, v \, A \quad \text{molécules/s}$$

où $\kappa$ est un facteur relatif au canal d'entrée

n = nombre de molécules par $cm^3$

v = vitesse moyenne des molécules (cm/s)

A = surface d'une section droite du canal d'entrée.

Comme à l'équilibre le nombre de molécules ressortant de la cavité est égal au nombre qui y entre, le nombre de molécules définissant le jet est :

$$N = \frac{Q}{A} = \frac{1}{\kappa} \quad \frac{nv}{4} \quad \text{molécules/cm}^2\text{/s}$$

soit, dans notre cas, avec $\kappa = 70$

$$n = \frac{P}{KT} \simeq 2.I0^{11} \text{ molécules/cm}^3 \text{ à } T = 290°K$$

$$v = 500 \text{ m/s}$$

$$N = 4.I0^{13} \text{ molécules/cm}^2\text{/s}$$

Du fait des différentes causes d'instabilité vues précédemment, il n'est guère possible de détecter moins de la moitié de cette quantité, ce qui donne un minimum détectable de $2.10^{13}$ mol/s/cm$^2$.

Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui que donnent les détecteurs Stern-Pirani ordinaires. Il convient toutefois de remarquer que la constante de temps de notre détecteur est de l'ordre de 10 secondes alors que celle des détecteurs classiques est de plusieurs minutes.

## II.C. - L'EMPLOI DE LA JAUGE A IONISATION EN DETECTEUR DE JET

### II.C.1 - Principe de la jauge à ionisation (20)

Il est basé sur l'ionisation des molécules neutres par choc avec des électrons.

Un filament chauffé émet des électrons qui sont accélérés, puis captés par une grille portée à un potentiel positif par rapport au filament. Les ions positifs formés dans l'espace grille-filament sont captés par une plaque portée à un potentiel négatif, et le courant ionique ainsi créé sert de mesure de la pression.

### II.C.2 - Emploi en détecteur de jet.

Le rendement ionique (rapport du nombre d'ions formés au nombre de molécules présentes dans l'espace grille-filament)étant faible, il n'est pas possible de détecter directement un jet de molécules, et on a recours à l'artifice de la cavité avec canal d'entrée, exactement comme pour le détecteur Stern-Pirani.

HUNTOON et ELLET (21) ont réalisé un tel dispositif permettant d'arriver à une sensibilité limite de $3.10^9$ atomes par cm$^2$ et par seconde au détriment de la constante de temps (environ 2 mn).

Une des dernières améliorations de ce système a été l'adjonction d'un spectromètre de masse (22).

II.C.3 - Résultats expérimentaux

Nous nous sommes bornés à vérifier les résultats déjà connus au cours d'une manipulation de détection d'un jet d'ammoniac.

La jauge à ionisation est placée dans une cavité cylindrique de 9 cm de long et 4 cm de diamètre qui communique avec le jet par un orifice circulaire de 2 $cm^2$ de surface et de 4 cm de longueur.

La technique employée pour la formation et la variation d'intensité du jet est celle décrite au paragraphe précédent II.B.6.b.

La jauge a été étalonnée pour l'ammoniac par comparaison avec une jauge Pirani du commerce, dont on connaît la courbe d'étalonnage. La comparaison directe n'est possible que dans le domaine de fonctionnement commun des 2 jauges (de $10^{-2}$ à $10^{-3}$ T). Néanmoins, la réponse d'une jauge à ionisation étant linéaire, l'extrapolation aux pressions plus basses est légitime.

Si p' est la pression lue sur la jauge à ionisation et p la pression réelle :

$$p = g\, p'$$

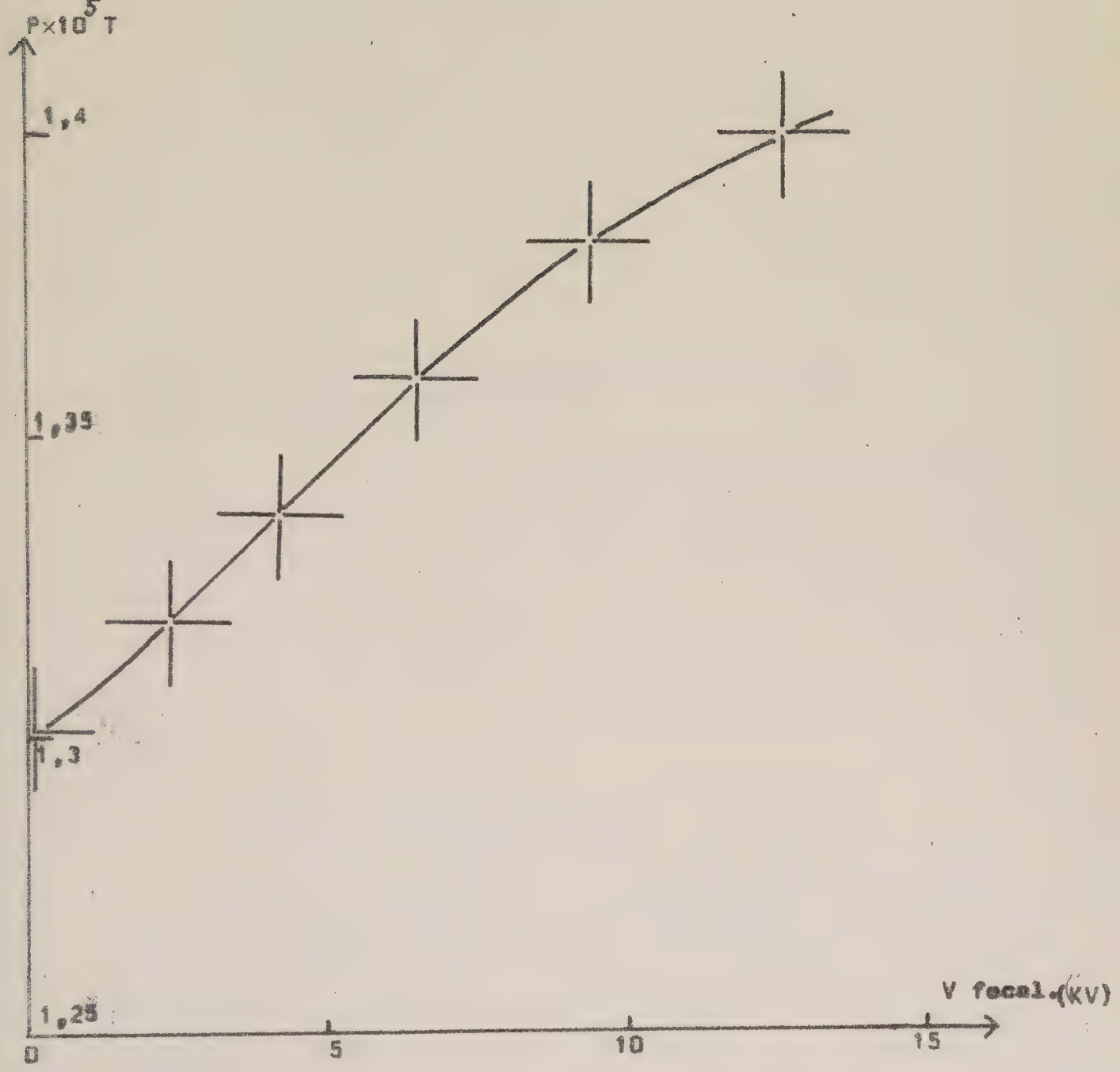
On trouve g =I,45, soit :

$$p = 1{,}45\, p' \qquad \text{(II.12)}$$

La constante de temps est considérablement diminuée par rapport à celle du système de Giordmaine et Wang (de l'ordre de 1 s). Malheureusement, la sensibilité est médiocre. Les résultats sont portés sur la figure (II C.) : Pression dans la cavité de la jauge en fonction de la tension appliquée au focaliseur.

On estime à $2.10^{13}$ molécules/s/$cm^2$ le minimum détectable. (On trouvera le détail du principe de calcul au paragraphe III.D.).

Fig.II.C. Détection d'un jet de $NH_3$ par une jauge à ionisation.



# CHAPITRE III - LA JAUGE THER O-OPTIQUE

Dans les systèmes décrits précédemment, la variation de pression entraîne une modification linéaire de la grandeur utilisée pour la mesure, le système Pirani-Optique (paragraphe II B.) n'étant qu'une amélioration au niveau de la "conversion" en grandeur mesurable du phénomène de base. Il nous a semblé naturellement intéressant de mettre en jeu une nouvelle grandeur physique reliée à la pression par une relation incluant une puissance supérieure à 1 de cette grandeur. Une réponse à ce problème est fournie par le comportement du courant électronique émis par un filament chauffé.

## III.A - EMISSION THERMOELECTRONIQUE et PRESSION

### III.A.1 - Loi de DUSHMANN (23)

Un filament chauffé émet des électrons qu'on peut capter au moyen d'une électrode portée à un potentiel positif par rapport au filament. Si cette différence de potentiel est assez grande, tous les électrons émis sont captés (régime de saturation) et la densité du courant de saturation $i_e$ qui en résulte est donnée par la loi de RICHARDSON-DUSHMANN :

$$i_e = AT^2 \exp\left(-\frac{e\,V_o}{k\,T}\right) (A/cm^2) \qquad (III.1)$$

où e = charge de l'électron

k = constante de Boltzmann

T = température du filament (°K)

$V_o$ = potentiel de sortie (volts)

A = constante dépendant de l'état de surface du filament ($A/cm^2$)

De nombreux expérimentateurs se sont attachés à la détermination des constantes A et $V_o$. La grosse difficulté, quand il s'agit de donner une valeur exacte de ces constantes, est l'influence, communément admise, de l'état de surface et de la pression, les évaluations étant estimées les plus exactes quand, avec un filament très propre, on opère à la pression la plus basse possible.

### III.A.2 - Etude du rôle de la pression sur A et $V_o$

Nous nous proposons d'utiliser précisément cette

variation de A et Vo pour fournir une mesure de la variation de pression. En opérant à différentes pressions résiduelles, nous avons étudié l'influence de la pression sur A et Vo. L'équation peut s'écrire :

$$\text{Log } \frac{i}{T^2} = \log A - \frac{e\,Vo}{k} \times \frac{1}{T} \qquad \text{(III.2)}$$

Les expériences ont été faites avec un filament de tungstène de surface égale à 0,5 $cm^2$ placé dans l'axe d'une électrode cylindrique captant les électrons émis. La température est mesurée par simple application de la loi d'Ohm à l'aide de la relation $\frac{R_T}{R_o} = \left(\frac{T}{T_o}\right)^{\beta}$ avec $\beta$ = I,2, dûe à Worthing [24]. Le gaz résiduel est de l'air sec. Pour une série de valeurs différentes de la pression, on obtient d'après III.2 (en portant $\frac{1}{T}$ en abscisse et Log $i/T^2$ en ordonnée) un réseau de droites de pentes et d'ordonnées à l'origine différente, montrant une dépendance de Vo et de A avec la pression :

$$Vo = f(p)$$

$$A = g\ (p)$$

Ces résultats sont résumés sur les figures (III.A.1) et (III.A.2) où sont tracées les deux courbes ci-dessus, p étant en abscisse et Vo et A respectivement en ordonnée. Il apparaît sur ces courbes que dans le domaine des pressions inférieures à $5.10^{-5}$ T (p) et g (p) peuvent être considérées avec une bonne approximation comme des droites de pentes respectives.

$$f'_p = 9.10^3 \text{ V.Torr}^{-1}$$

$$g'_p = -10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}\text{.Torr}^{-1} \qquad \text{(III.3)}$$

III.A.3 - Interprétation du phénomène.

On interprète cette variation de A et Vo par l'adsorbtion de gaz à la surface du filament. Bien que ces phénomènes d'interaction gaz-surface soient encore assez mal connus, on sait qu'ils sont de deux sortes [25 - 26] :

- la physisorption, où les molécules sont retenues à la surface par des forces de Van der Waals,
- la chimisorption, où l'interaction gaz-solide conduit à des liaisons covalentes.

Aux températures élevées où nous travaillons, le deuxième processus est peu important et s'effectue avec une constante de

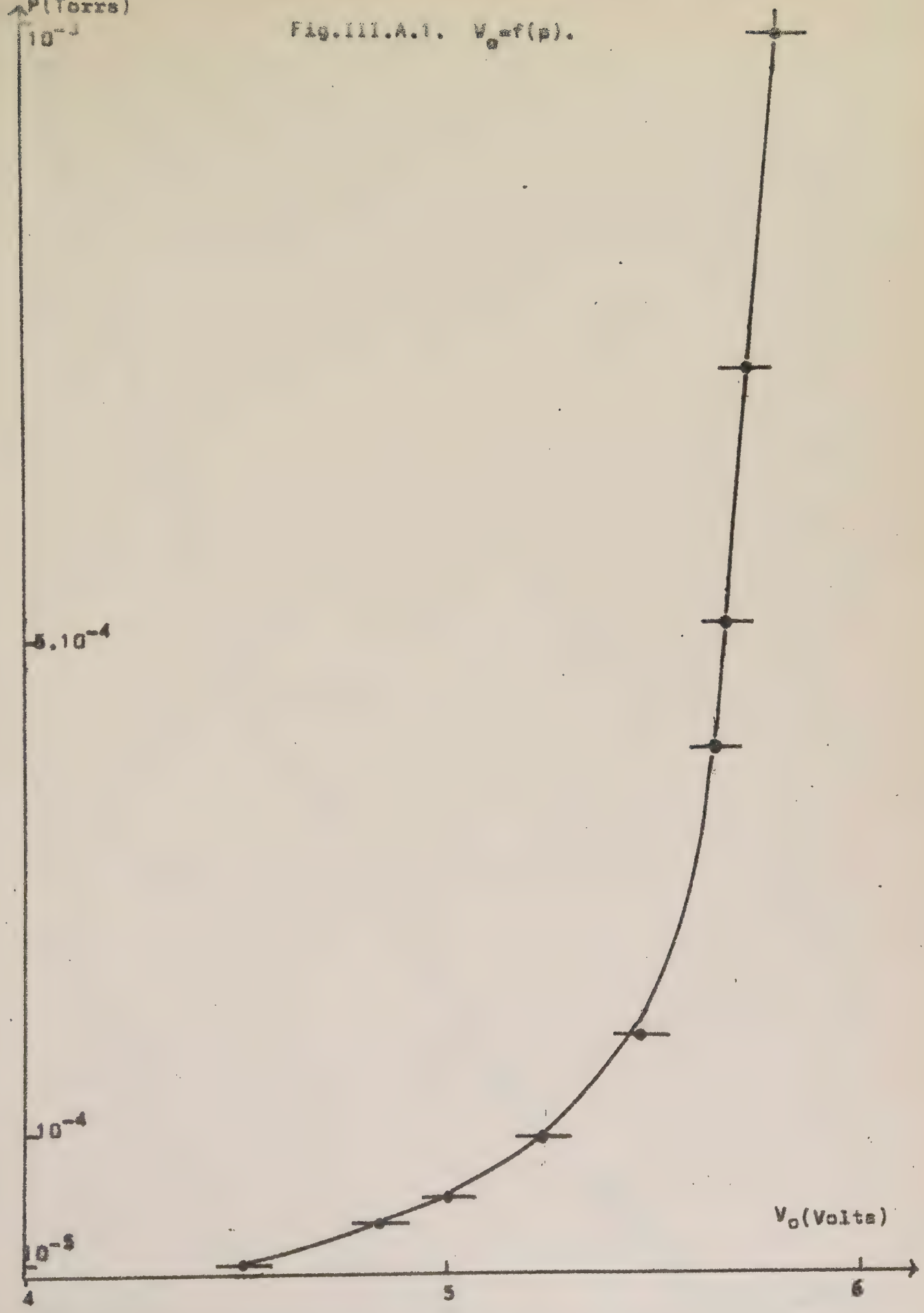
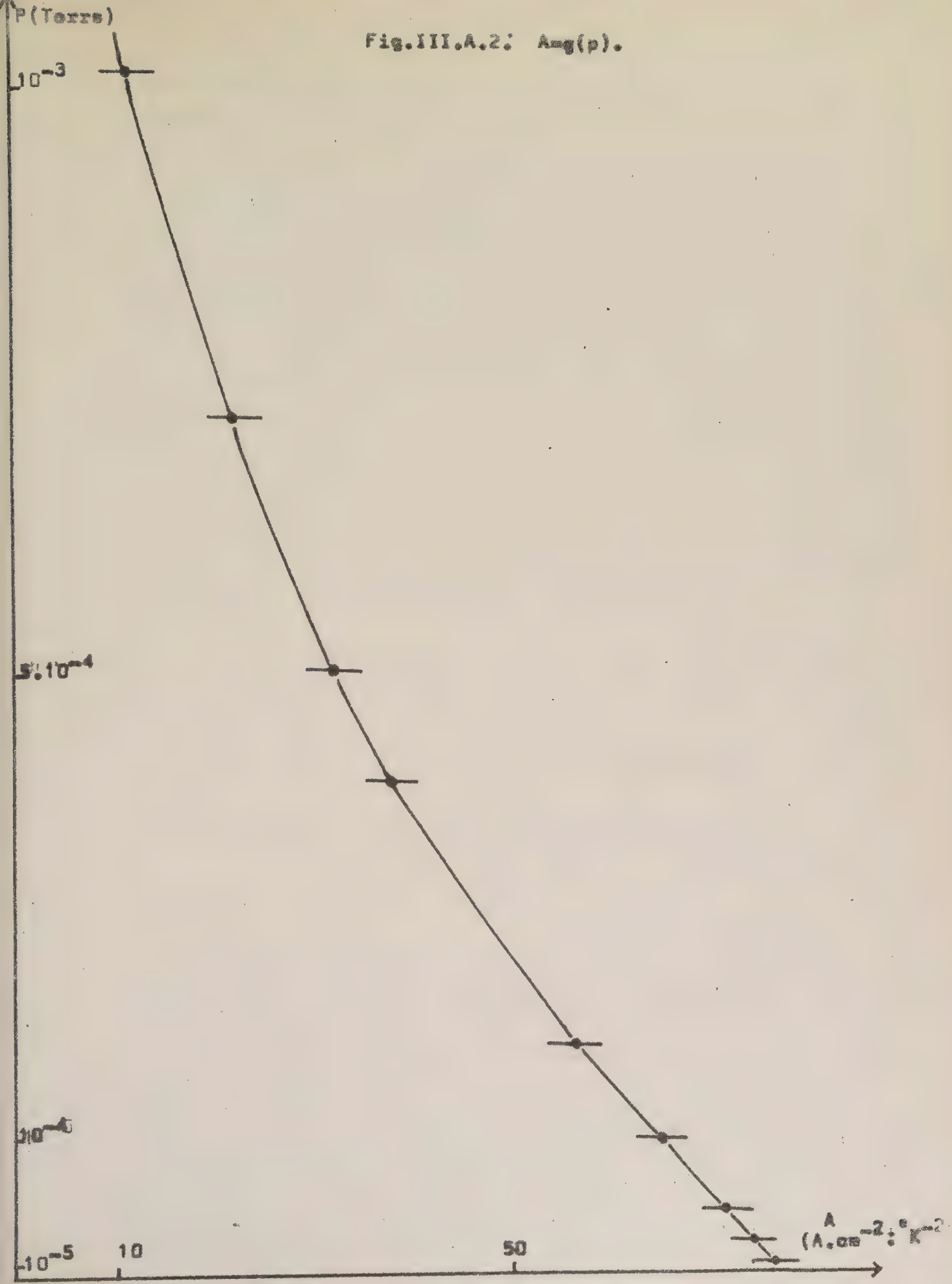



Fig.III.A.1. $V_o = f(p)$.

Fig.III.A.2: $A_{mg}(p)$.



temps assez longue (de l'ordre de l'heure dans une atmosphère résiduelle de $10^{-5}$T pour un filament de tungstène à 2500°K). Au contraire, il apparaît que la physisorption est un phénomène "rapide" (constante de temps de 2 à 3 s.) et ne dépend, pour un filament donné et à une température moyenne donnée, que de la nature du gaz en interaction, mais ne dépend pas du "passé" du filament. (On reviendra sur cette question au paragraphe III.E. ).

III.B. UTILISATION DES RESULTATS POUR LA MESURE DE LA PRESSION

Il n'est pas question, bien entendu, de mesurer les variations de A ou de Vo lorsque la pression varie, d'une part parce qu'aucune de ces deux grandeurs n'est directement mesurable, d'autre part parce que les variations de A et Vo, pour un dp donné, s'ajoutent pour donner des variations du courant électronique $i_e$ dans le même sens, le paramètre T étant maintenu constant (La même chose étant vraie inversement, pour T si $i_e$ est maintenu constant), comme le montrent les relations ci-dessous :
La pression p variant de dp, $dVo = \beta'_p \, dp$

$$dA = g'_p \, dp \quad (g'_p \text{ négatif})$$

$$\text{Si } T = Cte, \quad \frac{die}{dp} = -T\left(\frac{Ae}{k}\beta'_p - T\,g'_p\right)\exp\left(-\frac{eVo}{kT}\right) \qquad (III.4)$$

$$\text{Si } i_e = Cte \quad \frac{dT}{dp} = T\left(\frac{Ae}{k}\beta'_p - T\,g'_p\right)\frac{1}{2AT + \frac{AeVo}{k}} \qquad (III.5)$$

III.B.1 -Choix de la grandeur servant à la mesure

On utilise le même filament en tungstène pur qu'au paragraphe (III.A.2) à une température comprise entre 2000 et 3000°K.
Ce domaine de température est choisi pour deux raisons :
- Emission électronique assez importante ($i_e$ = 5 mA ) avec notre filament de 0,5 $cm^2$ de surface) pour être contrôlable.
- D'après ce qui a été dit au chapitre II., aucun effet Pirani n'est décelable à cette température. Nous avons vérifié expérimentalement ce point : le filament chauffé à 2500°K environ garde une température constante de $10^{-3}$ à $10^{-5}$ Torrs (le contrôle de la température est fait conjointement avec une cellule photorésistante et par la mesure de la résistance d'après la relation de Worthing), que le gaz résiduel soit l'air sec, l'oxygène,

l'argon ou l'ammoniac. Pour l'utilisation en jauge, le plus simple est alors d'enregistrer les variations de $i_e$ quand p varie, d'après (III.4). Mais on peut aussi maintenir $i_e$ constant et utiliser les variations de T, d'après (III.5).
Le choix entre les 2 façons de procéder étant guidé par l'obtention de la meilleure sensibilité, il convient de comparer les deux cas, dans les conditions expérimentales communes suivantes :
T = 2000°K
p = $10^{-5}$ Torrs (atmosphère d'air sec)
A = 77,5 A/cm$^2$
Vo = 4,575 volts

f'p et g'p donnés par (III.3) égaux respectivement à $9.10^3$ et $-10.^5$
Filament de tungstène : surface 0,5 cm$^2$
Le tungstène n'étant pas tout à fait un corps noir, la puissance rayonnée à 2500°K est égale à 69,2 W/cm$^2$ d'après JONES[18]
- T = Cte - Variations de $i_e$ d'après (III.4)

$$\frac{d\, i_e}{dp} = 40\ A.T^{-1} \qquad \text{(III.6)}$$

Ceci n'est valable, il ne faut pas l'oublier, qu'à la pression moyenne de $10^{-5}$T, pour une variation dp n'excédant pas $5.10^{-5}$ Torrs.
Pour dp = $10^{-5}$T, d $i_e \simeq 400\ \mu A$ (III.6 bis)

- $i_e$ = Cte Variations de T d'après (III.5)

$$\frac{dT}{dp} = 3{,}66.10^6\ \ °K.T^{-1} \qquad \text{(III.7)}$$

La comparaison avec (III.6) ne sera possible que lorsqu'on aura transformé dT en variation de courant électrique.

III.B.2 - Traduction en variation de courant de la variation de la température.

La méthode utilisée au paragraphe(B.3.b)du chapitre II nous ayant donné entière satisfaction, nous la reprenons ici. Afin d'utiliser la cellule photorésistante dans les conditions les plus favorables, nous l'entourons d'un filtre rouge, de façon à abaisser l'intensité lumineuse à une valeur telle que la relation :

$\frac{dR'}{R'} = - \frac{dP}{P}$ soit valable

et à travailler au maximum de sensibilité spectrale.
La puissance lumineuse rayonnée par le filament est :

$$P = \varepsilon B_F \quad T^4$$

$\varepsilon$ étant un facteur inférieur à 1 (pour exprimer le fait que le filament n'est pas un corps parfaitement noir).

Alors $\frac{dR'}{R'} = - 4 \quad \frac{dT}{T}$ et $dR' = - 4 R' \quad \frac{dT}{T}$

Comme, d'après (III.7)

$$dT = K.dp \quad \text{(III.7. Bis)}$$

$$dR' = \frac{-4R'}{T} \quad K \; d \; p$$

La cellule fait partie d'un pont de Wheatstone, et avec les mêmes notations qu'au chapitre II, le courant dans la branche galvanométrique est :

$$i_G = \frac{4 K E r R'_e}{T (R_e+r) \left[ (R_e+r)g+2 R_e r \right]} dp \qquad \text{(III.8)}$$

Ce qui donne, numériquement, dans les conditions ordinaires suivantes :

$E = 20$ V
$r = 15.10^3 \; \Omega$
$R = 300 \; \Omega$
$g = 600 \; \Omega$

$T = 2000°K$
$K = 3,66.10^6$
$dp = 10^{-5}T$

(III.9)

$$i_G = 40 \; \mu A \qquad \text{(III.10)}$$

Remarque : Les valeurs ci-dessus ne correspondent pas au maximum de sensibilité du pont. Ce sont celles qui seront adoptées dans le montage expérimental.

En comparant les 2 valeurs de $di_e$ et $i_G$ données par III 6 Bis et III.10, on serait tenté de croire que c'est la méthode à température constante qu'il faille adopter. Mais il ne faut pas oublier que la sensibilité d'un système est donnée par la variation relative de la grandeur mesurée. Pour le système à T = Cte, il s'agit de mesurer une variation de l'ordre de 400 $\mu$A (III.6.Bis) d'un courant total de 5 mA;

Pour le système à $i_e$ = Cte, la variation correspondante est de 40 $\mu$A, le courant initial pouvant être inférieur à $10^{-10}$ A. Il n'est donc pas du tout certain a priori que le premier dispositif (à T constant) soit plus sensible que le second (à $i_e$ constant). Ceci montre que les considérations théoriques ci-dessus ne suffisent pas en elles-mêmes à déterminer dès à présent quel système doit être employé.

La réponse définitive sera donnée par les possibilités expérimentales que présentent respectivement chaque système pour la mesure de $di_e$ ou $i_G$.

## III.C. REALISATIONS EXPERIMENTALES

Les deux systèmes sont montés en jauge avec les caractéristiques communes suivantes :

- Un filament de tungstène de 0,5 $cm^2$ de surface, chauffé à 2000°K environ .
- Une grille entourant le filament, portée à un potentiel positif (+400 V) par rapport au filament et qui capte les électrons émis par ce dernier.

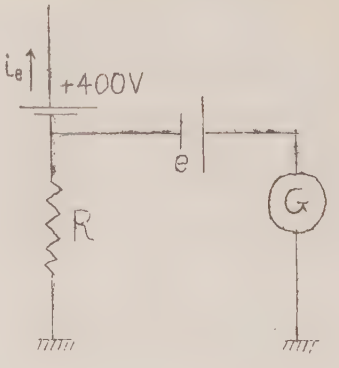
Le gaz est de l'air sec; la pression est lue sur une jauge à ionisation.

### III.C.I - Système à T = Cte

Les variations de $i_e$ sont enregistrées par une méthode d'opposition suivant le schéma classique ci-dessous.

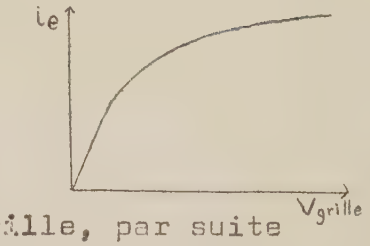
A une pression p donnée, on règle le courant électronique à la valeur $i_e$ = 5 mA et l'on compense la chute de tension dans R par une f.e.m. d'opposition e.

Toute variation de $i_e$ se traduit par un courant de déséquilibre $di_e$ dans le galvanomètre G




Dans un tel système où une grille capte les électrons émis par un filament chaud, il est très difficile d'arriver au régime de saturation où tous les électrons émis soient captés.

La courbe $i_e = f(V)$ (figure ci-contre) n'a jamais une pente nulle et avec les 400 V dont nous disposons pour notre filament, cette pente est d'environ I $\mu$A par Volt.




Avec notre système de mesure, une variation de $i_e$ entraîne une variation du potentiel grille, par suite de la variation de d.d.p. dans R. Cette variation du potentiel grille se traduit donc par une variation supplémentaire et indésirable de $i_e$ qu'il faut rendre aussi petite que possible. Ceci nous oblige à ne pas dépasser une certaine valeur de la résistance R.

On choisit celle-ci de façon à ce que pour un dp = $10^{-5}$ T la variation de $i_e$ inhérente au montage n'excède pas le bruit du système, soit 1 $\mu$A (courant mesuré).

Un calcul simple montre que la plus grande valeur possible de R est donc 2500 $\Omega$

Nous avons pris R = 1000 $\Omega$ , ce qui, pour un courant d'équilibre de 5 mA donne e = 5 V.

Une courbe de réponse est représentée sur la figure (III.C.1), la sensibilité adoptée étant celle que permettent les fluctuations thermiques du filament et les possibilités pratiques d'obtention d'une f.e.m. d'opposition (e) stable.

On remarque une forte diminution de la sensibilité avec p croissant (ce qui est compatible avec les variations de Vo et A données par les fig.III.A. 1 et 2).

III.C.2 - Système à $i_e$ = Cte : jauge Thermo-optique

Le courant électronique est alors maintenu à la valeur constante de 5 mA. Une cellule photorésistante (munie d'un filtre rouge) recevant le rayonnement émis par le filament est montée dans un pont de Wheatstone dont les caractéristiques sont celles données par (III.9).

La courbe de réponse est dessinée fig.(III.C.2). En dessous de $3.10^{-5}$T, la sensibilité expérimentale est de l'ordre de 35 $\mu$A par $10^{-5}$T, en bon accord avec la valeur (40 $\mu$A) calculée au paragraphe III.B.2.

La comparaison avec la figure précédente montre que ce deuxième

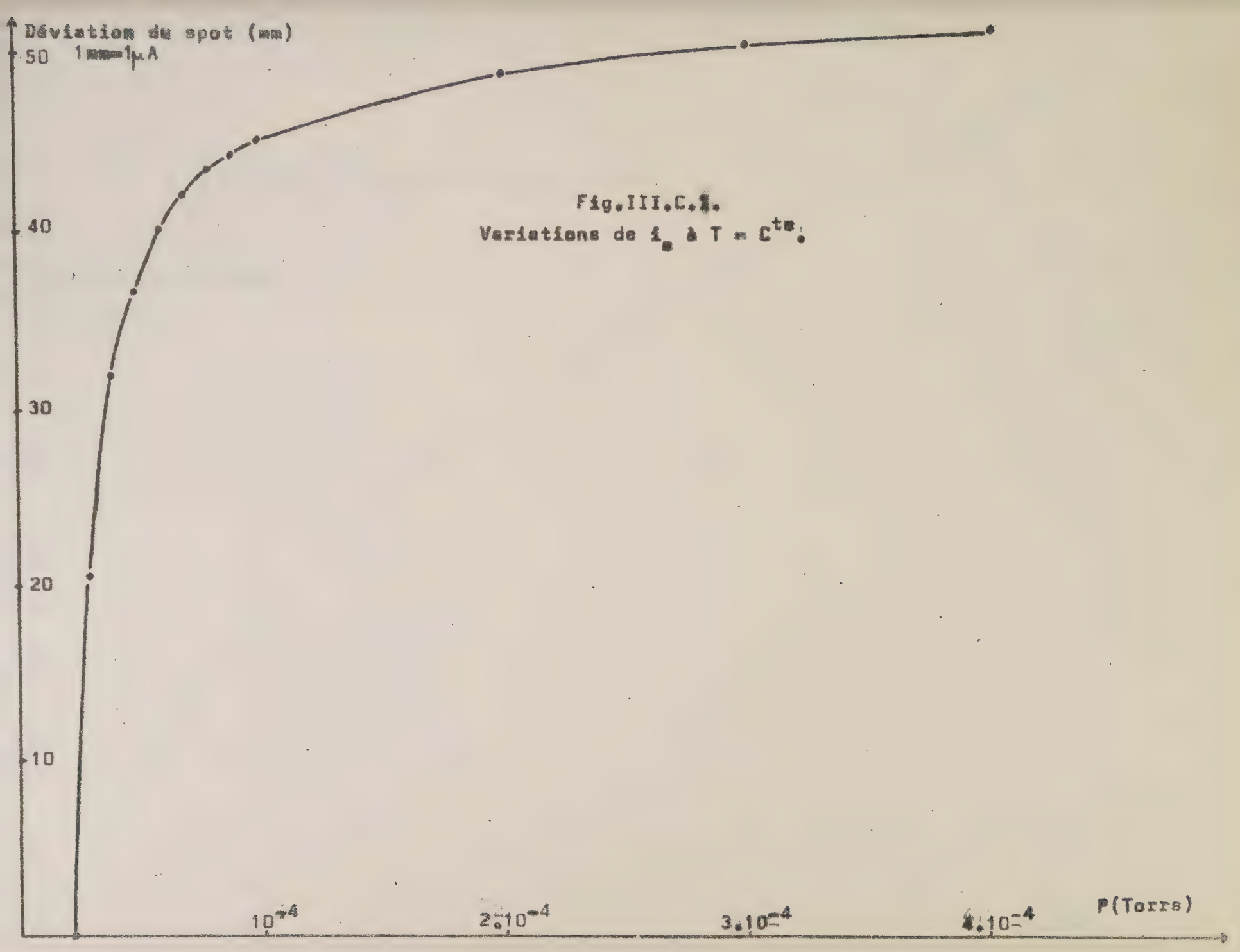
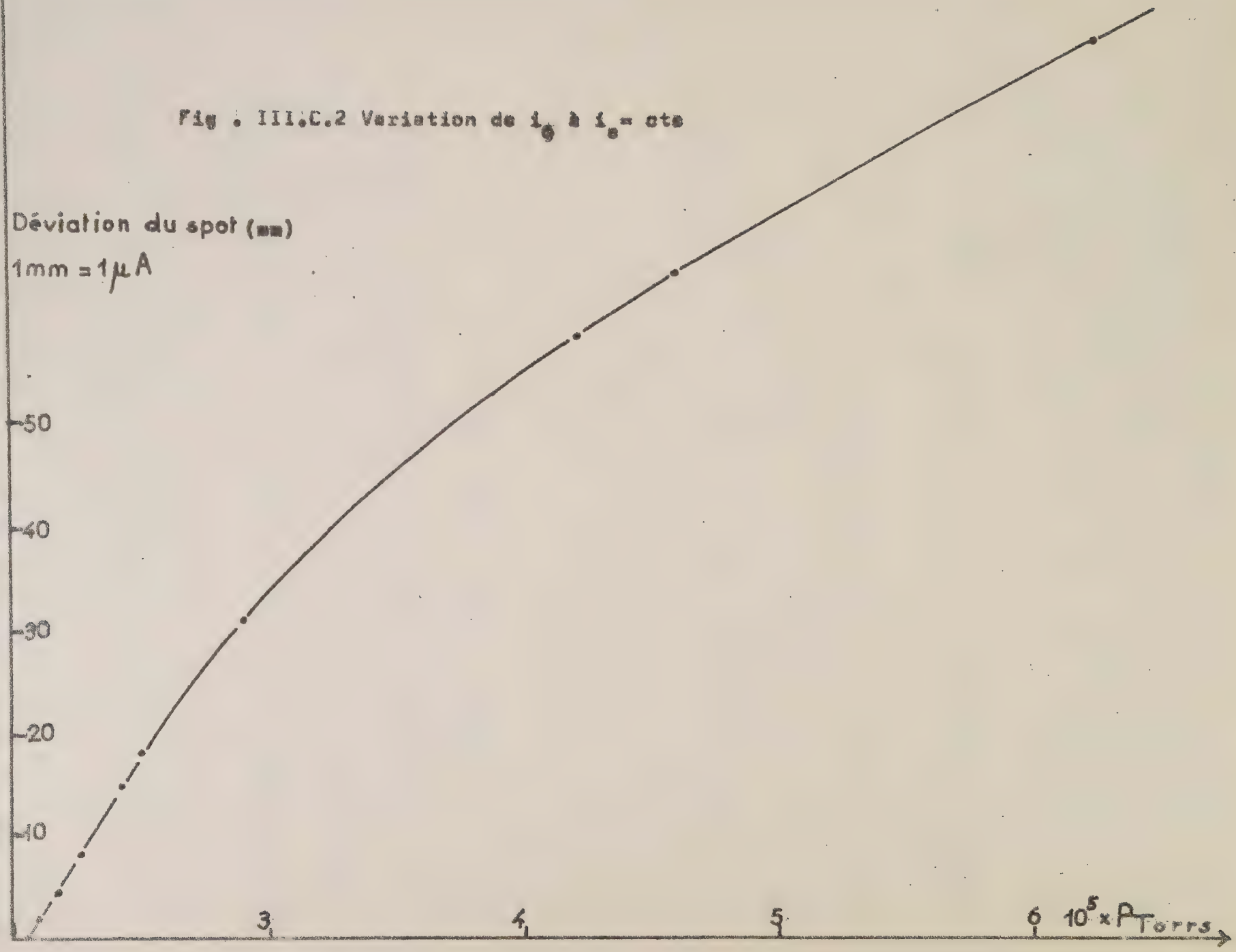



Fig.III.C.1.
Variations de $i_e$ à T = Cte.

Fig . III.C.2 Variation de $i_g$ à $i_e$ = cte



système se révèle plus sensible que le premier. En effet, pour une variation de pression de $10^{-5}$T (pression moyenne $10^{-5}$T), on observe une déviation du spot de l'ordre de 10 mm avec le montage à T = Cte et de l'ordre de 30 mm pour le montage à $i_e$ constant, le bruit étant du même ordre de grandeur dans les deux cas. Après un complément d'étude c'est lui que nous adopterons à la détection du jet.

III.C.3 - Remarque sur le coefficient K de l'équation (III.7.Bis)

Le courant du galvanomètre est donné en fonction de dp par (III.8).

D'après (III.1) pour un courant électronique constant $i_e$ et un filament de surface S (en $cm^2$), on a l'équation :

$$\text{Log } T = \frac{e\,Vo}{2kT} + \frac{1}{2} \log \frac{i_e}{AS} \qquad \text{à la pression p}$$

La réponse : T = f (p) est donnée par l'intersection des courbes :

$$y_o = \log T$$

$$y_p = \frac{eVo}{2kT} + \frac{1}{2} \log \frac{i_e}{AS}$$

soit dans notre cas :

$$y_o = \log T$$

$$y_p = 5{,}8.10^3 \frac{Vo}{T} - 5{,}7565 + \frac{\log A}{2}$$

La courbe T = f (p) est tracée sur la figure (III.C.3) pour des pressions comprises entre $5.10^{-6}$ et $5.10^{-5}$ Torrs.

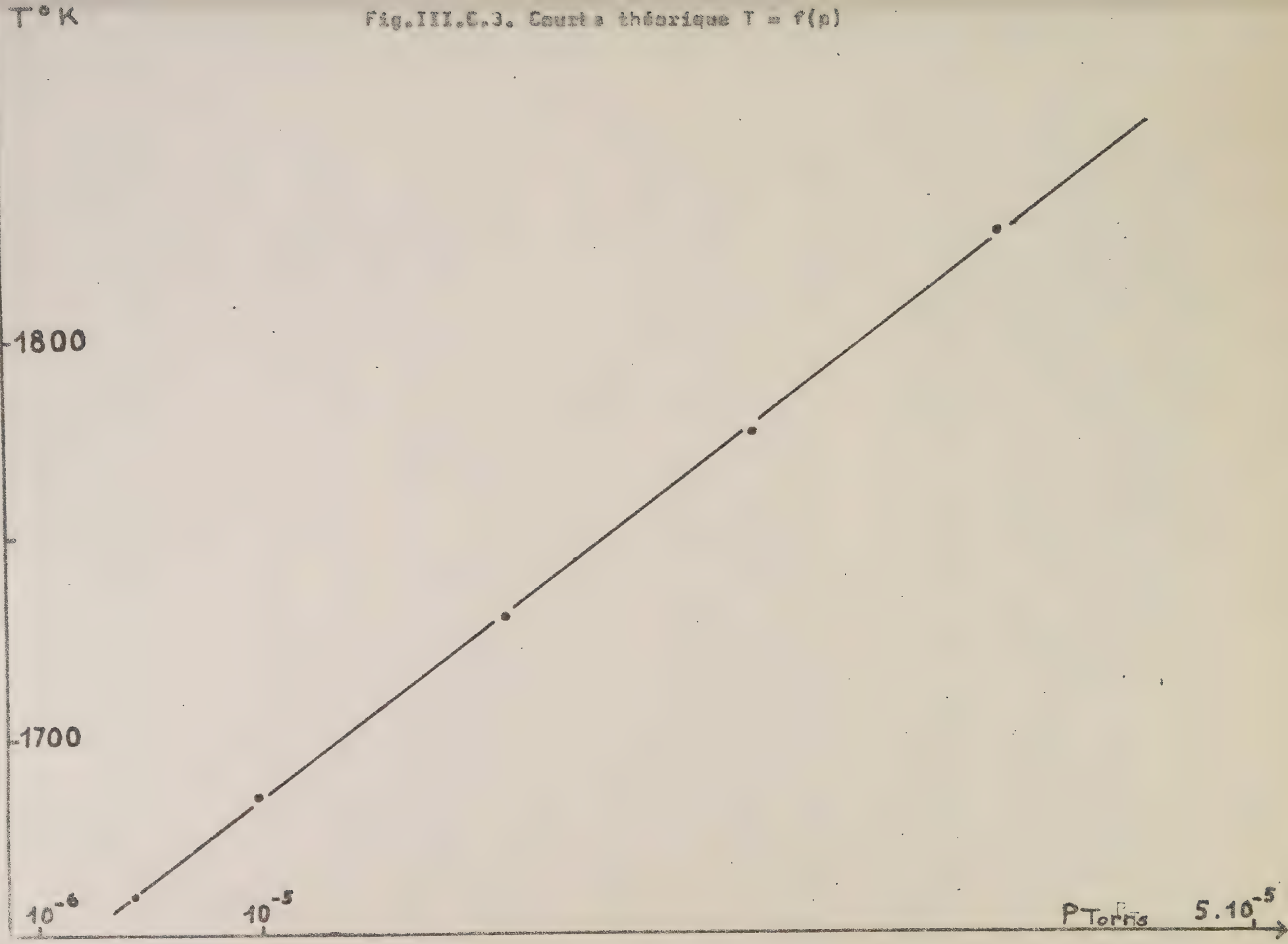
On constate que la réponse est à peu près linéaire sur ce faible intervalle, c'est à dire que dT = K dp avec $K = 4{,}8.10^{-6}$

III.C.4 - Retour sur l'étude expérimentale de la courbe de réponse à $i_e$ = Cte

L'étude faite en III.C.2 (2° partie) est reprise en se limitant à un faible intervalle de variations de pression. L'équation (III.8) d'après le paragraphe ci-dessus a la forme

$$i_G = C. \frac{dp}{p+C'}$$

Fig.III.C.3. Courbe théorique T = f(p)



Pour de faibles variations de p au voisinage d'une pression donnée, cette équation sera proche d'une droite.
On vérifie avec une bonne approximation sur la figure (III.C.4)
Une expérience est faite aussi avec l'ammoniac. La courbe de réponse est dessinée (fig.III.C.5); la pression est lue sur la jauge à ionisation, la correction d'étalonnage étant faite comme au paragraphe II.C.3
On remarque qu'avec $NH_3$ la sensibilité est le $\frac{1}{3}$ de celle pour l'air sec. Par ailleurs, la jauge ne prend son équilibre qu'après que le filament ait été plongé dans une atmosphère de $NH_3$ pendant I H. environ.

## III.D - DETECTION D'UN JET de $NH_3$ par le DETECTEUR THERMO-OPTIQUE

Nous plaçons l'ensemble filament-grille, cellule photorésistante à l'intérieur de la cavité utilisée pour le détecteur à ionisation (paragraphe II.C.3).
Le jet est formé à partir du même trou source que celui du paragraphe II.B.6.b.

Le réglage de l'intensité du jet se fait de façon semblable à celle décrite dans ce même paragraphe.

La courbe de réponse du détecteur en fonction de la tension V appliquée au focaliseur est dessinée sur la figure (III.D). La constante de temps propre du système est de l'ordre de la seconde (sans compter la constante de temps de quelques secondes du phénomène physique sur lequel est basé le principe de la détection.)
Une jauge à ionisation permet de mesurer approximativement la surpression dans la cavité.
De la relation d'étalonnage pour $NH_3$ (II.12) on déduit :

pour $V_1 = 0$, $P_1 = 1{,}35.10^{-5}\ T$

pour $V_2 = 12{,}5$ KV, $P_2 = 1{,}40.10^{-5} T$

Estimation approximative du minimum détectable.
On sait que la pression P est reliée au nombre de molécules n par unité de volume et à la température T par la relation :

$$p = n\,k\,T$$

k = Constante de Boltzmann

Fig.III.C.4. Réponse à $i_e = C^{te}$ pour de faibles variations de pression.

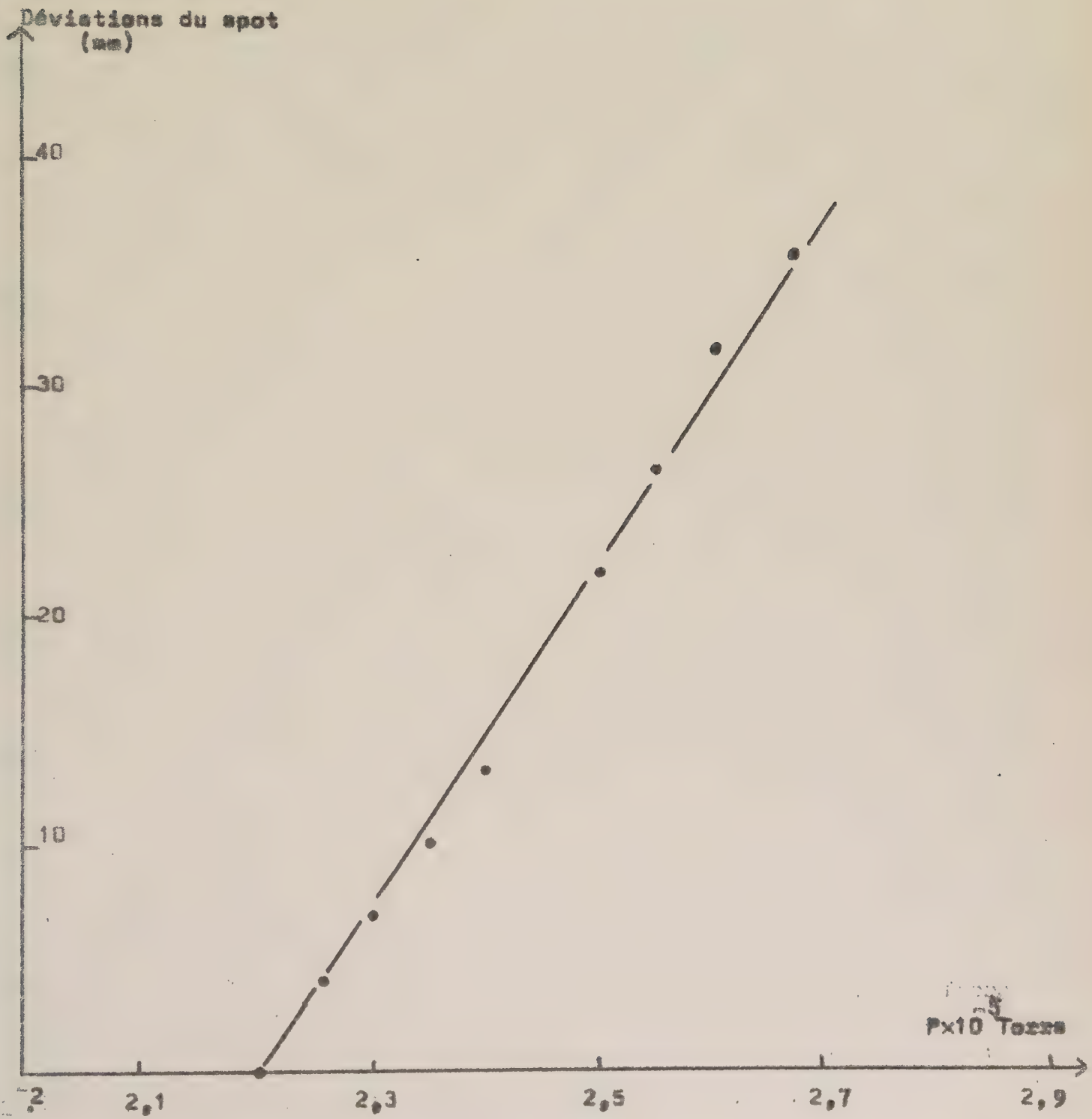
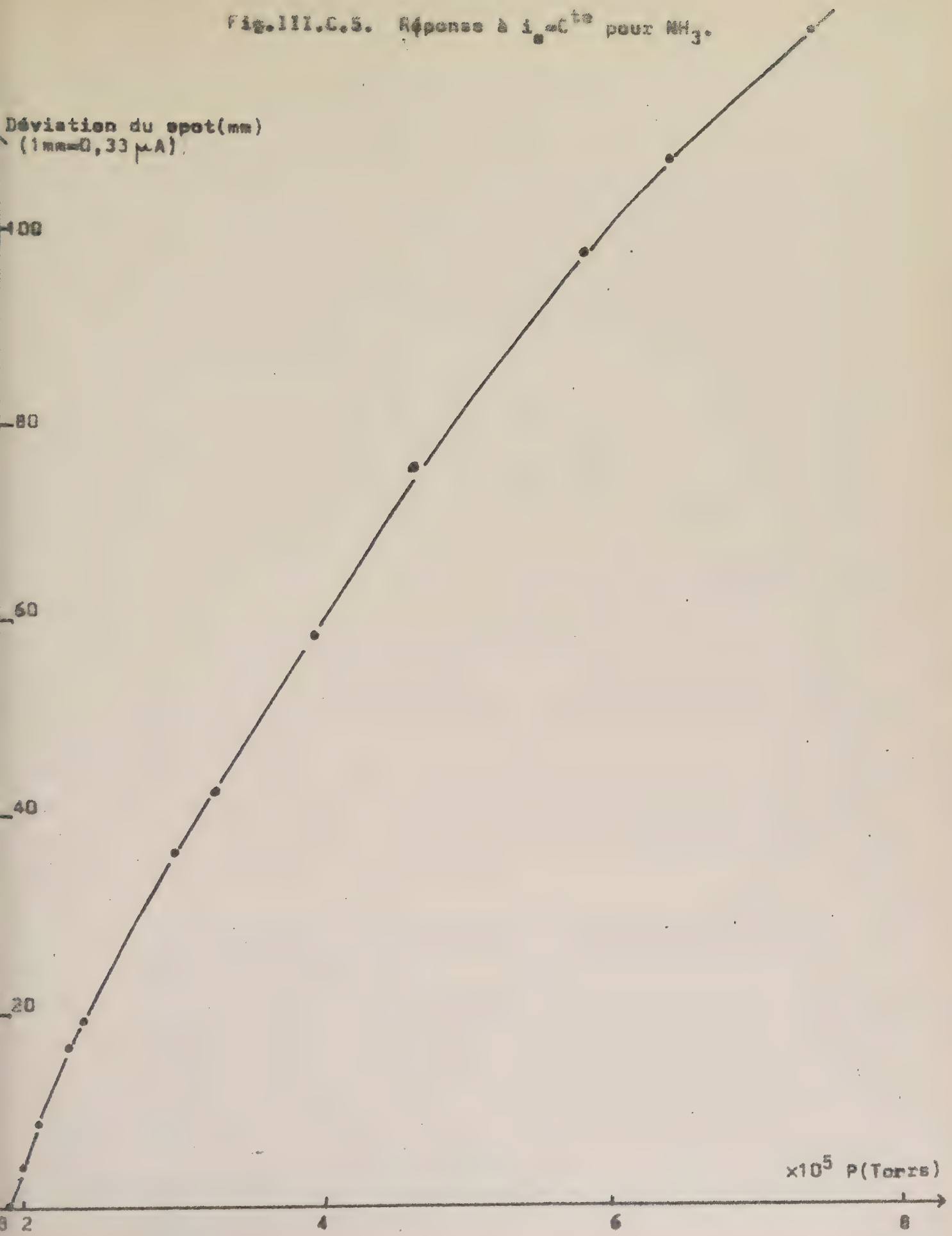


Fig.III.C.5. Réponse à $i_e = C^{te}$ pour $NH_3$.



pour $P_1$ : $n_1 = 4{,}33.10^{11}$ mol/cm$^3$ (T = 300°K)

$P_2$ : $n_2 = 4{,}49.10^{11}$ mol/cm$^3$

Ces mesures sont faites à l'équilibre, donc le nombre de molécules qui entrent dans la cavité est égal au nombre de molécules qui en ressortent.

Or le nombre de molécules sortant d'une enceinte par un tel orifice est donné par l'expression (voir RAMSEY - réf.14 et paragraphe II.B.6.b).

$$N = \frac{1}{\kappa} \frac{1}{4} n v A \quad \text{mol/s}$$

où n est le nombre de molécules par cm$^3$

v est la vitesse moyenne (500 m/s à 300° K)

A est la surface du trou ( 2 cm$^2$ dans notre cas)

$\kappa$ est le facteur relatif au canal d'entrée.

Dans notre cas, le facteur $\kappa$ est évalué approximativement à 15/8.

Par conséquent, pour $P_1$ : $N_1 = 2{,}862.10^{15}$ mol/s /cm$^2$

pour $P_2$ : $N_2 = 2{,}968.10^{15}$ mol/s/cm$^2$

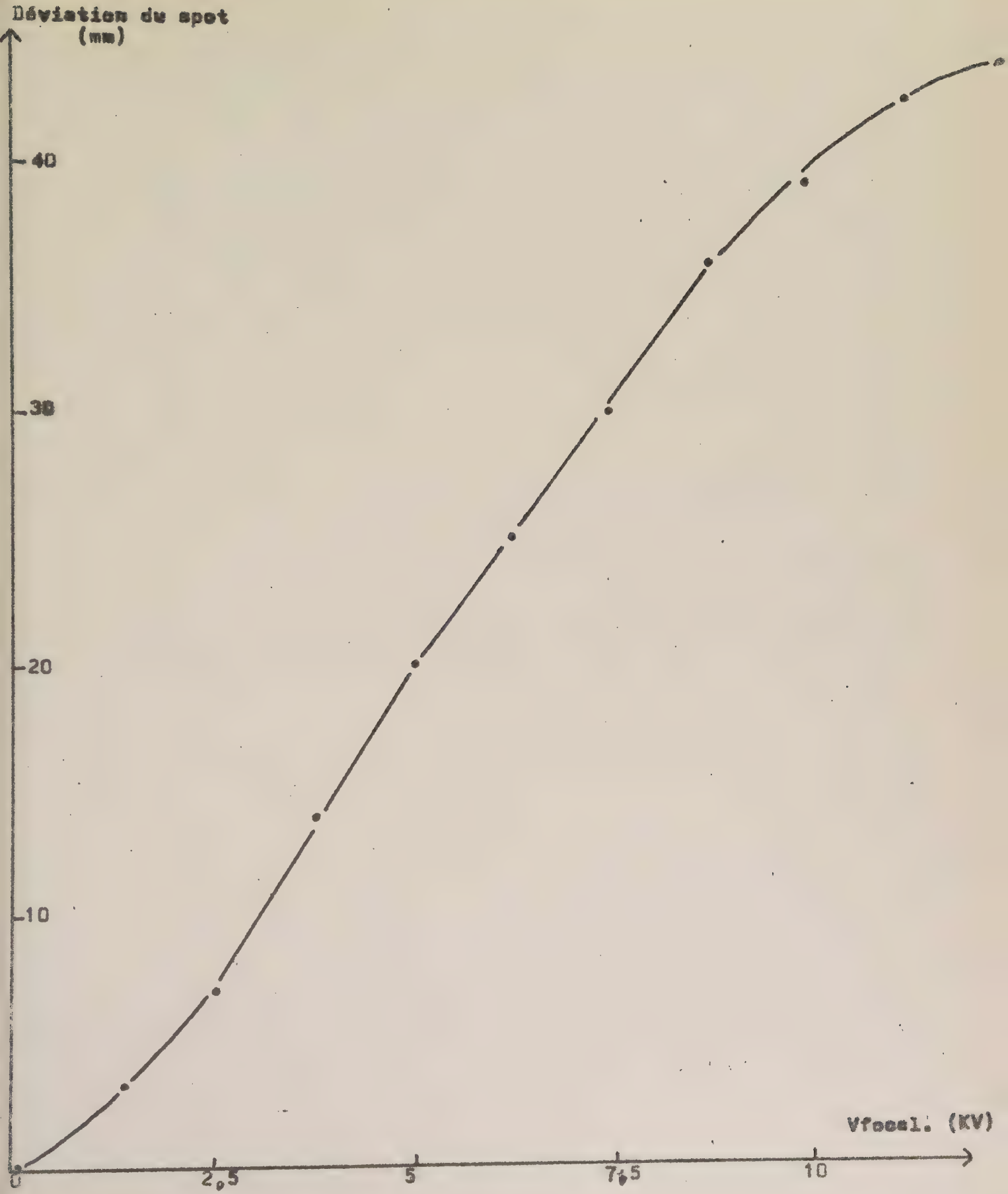
$N_1$ et $N_2$ représentent aussi le nombre de molécules arrivant sur le détecteur.

Puisque cette différence $N_2 - N_1$ correspond à une déviation de 50 mm du galvanomètre (voir fig.III.D) pour une sensibilité telle que le bruit soit de 0,5 mm. Le minimum détectable est estimé à $1{,}06.10^{12}$ mol/cm$^2$/s

III.E - Quelques remarques sur le détecteur thermo-optique et son fonctionnement.

A.- Le paragraphe ci-dessus laisserait à penser que le rapport signal-bruit du système thermo-optique est médiocre, puisqu'il faut se contenter d'une sensibilité telle que la déviation totale soit seulement de 5 cm pour un bruit de 0,5 mm. En fait, ce bruit n'est pas inhérent à la jauge elle-même comme nous l'ont montré des manipulations faites sous vide stable, mais aux irrégularités du jet moléculaire (voir aussi à ce propos le paragraphe II.B.6.b).

Fig.III.D. Détection d'un jet d'ammoniac.



La sensibilité limite de la jauge dans son état actuel semble donc dépendre pour une très grande part de l'amélioration des qualités du jet moléculaire.

B.- On a vu au paragraphe III.C.4. que lorsqu'on travaille avec $NH_3$, il faut un temps de stabilisation d'environ I H. On pense que la dérive pendant cette période est dûe à la chimi-sorption. La chimisorption n'influe absolument pas sur le taux de physisorption (sur lequel est basé le principe de la jauge) comme le montrent les manipulations suivantes :

1 - On plonge un filament (ayant séjourné plusieurs jours dans une atmosphère d'air sec) dans l'ammoniac. Une variation $\Delta p$ de pression donne une déviation $\Delta x$ de la jauge.

2 - On laisse le système se stabiliser dans $NH_3$ pendant I H. ou 2 Le même $\Delta p$ donne toujours la même déviation $\Delta x$

3 - On remplace $NH_3$ par l'air sec : $\Delta p$ correspond à $3\Delta x$ environ

4 - On recommence immédiatement la manipulation avec $NH_3$ : Pour le même $\Delta p$, on retrouve encore le même $\Delta x$.

## CONCLUSION

L'étude que nous venons de consacrer au problème de la détection des variations d'intensité d'un jet moléculaire montre la nécessité de faire un compromis entre sensibilité et constante de temps.

L'adaptation de tout dispositif à ce problème comporte donc nécessairement deux étapes :

- une étude "en jauge" destinée à déterminer la "sensibilité intrinsèque", c'est à dire celle que permet le principe physique sur lequel est basé le dispositif,
- une étude en détecteur proprement dit où il s'agit d'augmenter au maximum cette sensibilité par le jeu de la constante de temps, cette dernière devant néanmoins rester assez faible.

C'est le premier point par conséquent qui détermine la qualité finale du détecteur. Pour un dispositif classique tel que la jauge Pirani, basé sur un phénomène thermique, nous avons cherché à augmenter la sensibilité intrinsèque en faisant intervenir d'une part un critère mettant en jeu une puissance de la température supérieure à l'unité : le rayonnement thermique; d'autre part, la forte sensibilité des éléments photorésistants pour détecter ce rayonnement. L'amélioration ainsi obtenue de la sensibilité intrinsèque nous a permis de raccourcir la constante de temps du détecteur Stern-Pirani.

D'excellents résultats ont été obtenus par d'autres chercheurs à l'aide de jauges à ionisation, mais l'adaptation à notre problème s'est révélée peu fructueuse.

Nous avons donc finalement réalisé un détecteur combinant la variation de température d'un filament chauffé de façon à avoir une émission électronique constante et la grande sensibilité au rayonnement thermique des cellules photorésistantes. Avec une constante de temps de l'ordre de 5 s. le dispositif ainsi obtenu permet de détecter des variations de $1,06.10^{12}$ molécules/$cm^2$/s dans une pression résiduelle de $10^{-5}$ Torr.

Il apparaît que l'obtention des meilleures performances d'un détecteur étant intimement liées à la qualité du jet moléculaire, les améliorations susceptibles d'être apportées à ce dernier dispositif vont de pair avec un approfondissement de la technique des jets.

# B I B L I O G R A P H I E


I.- S. TOLANSKY - High Resolution Spectroscopy Methuen and C° Ltd London I947

2.- H.R. JOHNSON and M.W.P. STRANDBERG - Phys.Rev.85.503 L (I952)

3.- C.H. TOWNES et A.L. SCHAWLOW - Microwave Spectroscopy Mc Graw Hill Book

4.- G. MANDRET - D.E.A. BESANCON I968

5.- H.H. NIELSEN - Phys.Rev. 75, I96I L (I949)

6.- G. HERZBERG - Revs Modern Phys. I4, 2I9 (I942)

7.- H.H. NIELSEN - Rev.Modern.Phys. 23,90 ( I95I)

8.- G. HERZBERG - Molecular Spectra and molecular structure (tome I) D.Van Nostrand Company. Inc. New-york (I950)

9.- R. de L. KRONIG - Z. Physik - 50, 347 (I928)

I0.- J.H. VAN VLECK - Phys.Rev. 33,467 (I929)

II.- W.G. PENNEY - Phil. Mag. II,602 (I93I)

I2.- PARTHASARATHI SIRCAR - Thèse PARIS (I964)

I3.- M. JOUFFROY - D.E.A. BESANCON(I966)

I4.- N.F. RAMSEY - Molecular Beams - Clarendon Press OXFORD (I956)

I5.- P.P. HENRY - Le Vide N° I27 à I30 (I967)

I6.- J.A. GIORDMAINE et T.C. WANG - Journal applied physics 3I, 463 (I960)

I7.- G. RIDAUD - Le rayonnement des corps non noirs - Gauthier Villars PARIS (I929)

I8.- H.A. JONES - Phys.Rev. 28,206 - (I926)

I9.- J. HARDIN - Thèse 3° Cycle - BESANCON (I962)

20.- W.B. NOTTINGHAM et J.L. TORNEY - Vaccum Symposium Transactions of American Vacuum Society - p.II7 (I960)

2I.- R.D. HUNTOON et A. ELLET - Phys.Rev.49, 38I (I936)

22.- R. WEISS - The Rev. of Scient.Inst. 32,397 (I96I)

23.- A. BLANC, LAPIERRE, G. GOUDET et P. LAPOSTOLLE - Electronique Générale Eyrolles - PARIS (I959)

24.- A.G.WORTHING - Phys.Rev. I2, 207 (I9I8)

25.- B.M.W. TRAPNELL - Adsorption and High Vacua-Vacuum Symposium Transactions American Vacuum Society p.98 vol.I (I96I)

26.- J. MAURER - Thèse Ing.doct. STRASBOURG -(I955)